

PCT**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire WOB 99 AK CNR CRIS	POUR SUITE A DONNER	voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après
Demande internationale n° PCT/FR 00/01628	Date du dépôt international(jour/mois/année) 13/06/2000	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 14/06/1999
Déposant		
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 3 feuillets.

Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. Base du rapport

- a. En ce qui concerne la langue, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.
- la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.
- b. En ce qui concerne les séquences de nucléotides ou d'acides aminés divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :
- contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).
3. Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le titre,

- le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.
- Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'abrégué,

- le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant
- le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure des dessins à publier avec l'abrégué est la Figure n°

- suggérée par le déposant.
- parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.
- parce que cette figure caractérise mieux l'invention.



Aucune des figures n'est à publier.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/00/01628

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08L1/02 C08L5/00 C08L5/08

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C08L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 96 22696 A (FMC CORPORATION) 1 août 1996 (1996-08-01) exemples 1,4 ---	1-6, 8, 9, 12-16
X	WO 96 22080 A (EDWARD MENDELL CO.) 25 juillet 1996 (1996-07-25) abrégé; exemple 1 ---	14-16
X	US 5 769 934 A (HA ET AL.) 23 juin 1998 (1998-06-23) revendications 33-35 ---	14
A	STANKA KRATOHVIL ET AL.: "Coagulation of Mycrocrystalline Cellulose Dispersions" JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE, vol. 29, no. 2, 1969, pages 187-193, XP000874842 abrégé ---	15
	-/-	

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

• Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

29 septembre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

10/10/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Mazet, J-F

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT 00/01628

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
-----------	--	-------------------------------

A	EP 0 120 471 A (DEUTSCHE ITT INDUSTRIES GMBH) 3 octobre 1984 (1984-10-03)	
---	---	--

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de la famille de brevets

Demande Internationale No

PCT/00/01628

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9622696 A	01-08-1996	US 5505982 A AU 4236696 A CA 2209674 A EP 0798966 A	09-04-1996 14-08-1996 01-08-1996 08-10-1997
WO 9622080 A	25-07-1996	US 5585115 A US 5725883 A AU 698667 B AU 4759896 A AU 708346 B AU 5019996 A AU 5830399 A BR 9605245 A BR 9605329 A CA 2183881 A CA 2183882 A EP 0752848 A EP 0749300 A FI 963496 A FI 963497 A HU 9602360 A HU 9602361 A JP 10500426 T JP 10512862 T NO 963732 A NO 963733 A US 6106865 A WO 9621429 A US 5866166 A US 5741524 A US 5725884 A US 5948438 A US 5858412 A US 6103219 A	17-12-1996 10-03-1998 05-11-1998 31-07-1996 05-08-1999 07-08-1996 06-01-2000 16-09-1997 16-09-1997 18-07-1996 25-07-1996 15-01-1997 27-12-1996 06-11-1996 06-11-1996 28-08-1997 28-08-1997 13-01-1998 08-12-1998 08-11-1996 06-09-1996 22-08-2000 18-07-1996 02-02-1999 21-04-1998 10-03-1998 07-09-1999 12-01-1999 15-08-2000

US 5769934 A 23-06-1998 AUCUN

EP 120471 A 03-10-1984 US 4481076 A 06-11-1984
AT 64420 T 15-06-1991
CA 1208631 A 29-07-1986
DE 3484688 D 18-07-1991
FI 841220 A, B, 29-09-1984
IN 160347 A 04-07-1987
JP 59189141 A 26-10-1984
MX 161160 A 09-08-1990
NO 840717 A, B, 01-10-1984

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

Expéditeur: L'ADMINISTRATION CHARGÉE DE
L'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

Destinataire:

GROSSET-FOURNIER, C.

Grosset-Fournier & Demachy SARL
20, rue de Maubeuge
F-75009 Paris
FRANCE

23. MAI 2001

EP DE C. D.

PCT

NOTIFICATION DE TRANSMISSION DU RAPPORT D'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

(règle 71.1 du PCT)

Date d'expédition
(jour/mois/année) 23.05.2001

Référence du dossier du déposant ou du mandataire

WOB99CNRCRIS

NOTIFICATION IMPORTANTE

Demande Internationale No. PCT/FR00/01628	Date du dépôt international (jour/mois/année) 13/06/2000	Date de priorité (jour/mois/année) 14/06/1999
--	---	--

Déposant

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

- Il est notifié au déposant que l'administration chargée de l'examen préliminaire international a établi le rapport d'examen préliminaire international pour la demande internationale et le lui transmet ci-joint, accompagné, le cas échéant, de ces annexes.
- Une copie du présent rapport et, le cas échéant, de ses annexes est transmise au Bureau international pour communication à tous les offices élus.
- Si tel ou tel office élu l'exige, le Bureau international établira une traduction en langue anglaise du rapport (à l'exclusion des annexes de celui-ci) et la transmettra aux offices intéressés.

4. RAPPEL

Pour aborder la phase nationale auprès de chaque office élu, le déposant doit accomplir certains actes (dépôt de traduction et paiement des taxes nationales) dans le délai de 30 mois à compter de la date de priorité (ou plus tard pour ce qui concerne certains offices) (article 39.1) (voir aussi le rappel envoyé par le Bureau international dans le formulaire PCT/IB/301).

Lorsqu'une traduction de la demande internationale doit être remise à un office élu, elle doit comporter la traduction de toute annexe du rapport d'examen préliminaire international. Il appartient au déposant d'établir la traduction en question et de la remettre directement à chaque office élu intéressé.

Pour plus de précisions en ce qui concerne les délais applicables et les exigences des offices élus, voir le Volume II du Guide du déposant du PCT.

Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international

Office européen des brevets
D-80298 Munich
Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d
Fax: +49 89 2399 - 4465

Fonctionnaire autorisé

Aperribay, I

Tél.+49 89 2399-8154



TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire WO99CNRCRIS	POUR SUITE A DONNER		voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)
Demande Internationale n° PCT/FR00/01628	Date du dépôt International (<i>jour/mois/année</i>) 13/06/2000	Date de priorité (<i>jour/mois/année</i>) 14/06/1999	
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C08L1/02			
Déposant CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE			

<p>1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.</p> <p>2. Ce RAPPORT comprend 5 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.</p> <p><input type="checkbox"/> Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).</p> <p>Ces annexes comprennent feuilles.</p>
<p>3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:</p> <ul style="list-style-type: none"> I <input checked="" type="checkbox"/> Base du rapport II <input type="checkbox"/> Priorité III <input type="checkbox"/> Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle IV <input type="checkbox"/> Absence d'unité de l'invention V <input checked="" type="checkbox"/> Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration VI <input type="checkbox"/> Certains documents cités VII <input type="checkbox"/> Irrégularités dans la demande internationale VIII <input checked="" type="checkbox"/> Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 21/11/2000	Date d'achèvement du présent rapport 23.05.2001
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international: Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé Kairi, M N° de téléphone +49 89 2399 8672



**RAPPORT D'EXAMEN
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR00/01628

I. Base du rapport

1. En ce qui concerne les éléments de la demande internationale (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent rapport comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications (règles 70.16 et 70.17)*):

Description, pages:

1-29 version initiale

Revendications, N°:

1-16 version initiale

Dessins, feuilles:

1/2-2/2 version initiale

2. En ce qui concerne la langue, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.

Ces éléments étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: , qui est :

- la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).
- la langue de publication de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).
- la langue de la traduction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou 55.3).

3. En ce qui concerne les séquences de nucléotides ou d'acide aminés divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des séquences :

- contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- déposé avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- La déclaration, selon laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listages des séquences Présenté par écrit, a été fournie.

4. Les modifications ont entraîné l'annulation :

**RAPPORT D'EXAMEN
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR00/01628

- de la description, pages : _____
- des revendications, n°s : _____
- des dessins, feuilles : _____
5. Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport)

6. Observations complémentaires, le cas échéant :

V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté	Oui : Revendications 7,10,11 Non : Revendications 1-6,8,9,12-16
Activité inventive	Oui : Revendications 7,10,11 Non : Revendications
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-16 Non : Revendications

2. Citations et explications
voir feuille séparée

VIII. Observations relatives à la demande internationale

Les observations suivantes sont faites au sujet de la clarté des revendications, de la description et des dessins et de la question de savoir si les revendications se fondent entièrement sur la description :
voir feuille séparée

Concernant le point V

Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

Article 33(2) PCT

Le document WO 96 22696 (D1) divulgue dans l'Exemple 1 qu'une cellulose microcristalline, Avicel FD 006, a été dispersée dans de l'eau. Un tensioactif, le Polycon S60K monostéarate de sorbitan, est ensuite ajouté à cette dispersion. Le mélange a été homogénéisé, atomisé et ensuite séché jusqu'à obtenir un taux d'humidité de 2-4%. Cette matière peut être utilisée comme fourrage de confiserie. L'Exemple 4 divulgue que 10 g de Polycon 60 monostéarate de sorbitan ont été dissous dans 100 g de 2-propanol. Ensuite 90 g de cellulose microcristalline sont ajoutés à la solution qui est alors agitée pendant 5 minutes. Sur la base de cette divulgation l'objet des revendications 1-6, 8, 9 et 12-16 est anticipé par D1.

Le document WO 96 22080 (D2) divulgue dans l'Exemple 1 que 6.2 kg de cellulose microcristalline sous forme d'un agglomérat humide ont été combinés avec 5.2 kg d'eau, formant ainsi un mélange contenant environ 15% de particules solides. Le mélange a été agité pendant 15 minutes, puis combiné avec 0.25% poids/poids de sulfate lauréate de sodium. Après que les composés aient été intimement combinés, le mélange a été séché par atomisation (spray dried). Le produit ainsi obtenu est utilisé comme excipient (voir l'abrégué). Sur la base de cette divulgation l'objet des revendications 14-16 est anticipé par D2.

Le document US-A-5 769 934 (D3) divulgue un mélange sec de cellulose microcristalline et d'un tensioactif (revendications 33-35). Sur la base de cette divulgation l'objet de la revendication 14 est anticipé par D3.

Aucun document de l'art antérieur ne divulgue une dispersion contenant un cotensioactif et par conséquent la nouveauté de l'objet de la revendication 7 est reconnue.

Aucun document de l'art antérieur ne divulgue un procédé comprenant la combinaison des étapes suivantes: (1) formation d'une dispersion aqueuse, (2) élimination de l'eau de la dispersion pour obtenir un mélange sec et (3) dispersion de ce mélange dans un solvant organique. Par conséquent la nouveauté de l'objet des revendications 10 et 11 est reconnue.

Article 33(3) PCT

Le but de la présente invention est de fournir des suspensions ou dispersions de microfibrilles et/ou de microcristaux d'un polysaccharide dans des solvants organiques, notamment apolaires ou faiblement polaires, et de fournir des dispersions ou suspensions aqueuses de microcristaux et/ou microfibrilles d'un polysaccharide, qui, une fois séchées, pourront être redispersées dans l'eau ou dans un solvant organique, tout en conservant leurs propriétés liées à la dispersion.

L'art antérieur n'envisage pas ce problème et ne contient aucune suggestion pour le résoudre et par conséquent une activité inventive peut être reconnue pour l'objet des revendications 7, 10 et 11 de la présente demande.

Concernant le point VIII**Observations relatives à la demande internationale**

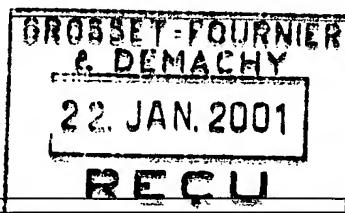
1. La phrase "telle que définie selon l'une quelconque des revendications 10 à 13" dans la revendication 10 et la revendication 15 est peu claire (Article 6 PCT).
2. Le mot "environ" associé à une gamme de valeurs dans les revendications 4-8 et 11 et la description rend l'objet de ces revendications peu claire (Article 6 PCT).

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

→ Expéditeur: L'ADMINISTRATION CHARGEÉE DE
L'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

Destinataire:

GROSSET-FOURNIER, C.
Grosset-Fournier & Demachy SARL
20, rue de Maubeuge
F-75009 Paris
FRANCE



PCT

OPINION ECRITE

(règle 66 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire WOB99CNRCRIS	Date d'expédition (jour/mois/année) 19.01.2001	
DELAI DE REPONSE 3 mois à compter de la date d'expédition indiquée ci-dessus		
Demande internationale n° PCT/FR00/01628	Date du dépôt international (jour/mois/année) 13/06/2000	Date de priorité (jour/mois/année) 14/06/1999
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C08L1/02		
Déposant CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE		

1. La présente opinion écrite est la première opinion de cette nature rédigée par l'administration chargé de l'examen préliminaire international.

2. La présente opinion contient des indications et les pages correspondantes relatives aux points suivants:

- I Base de l'opinion
- II Priorité
- III Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- IV Absence d'unité de l'invention
- V Déclaration motivée selon la règle 66.2(a)(ii) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- VI Certains documents cités
- VII Irrégularités dans la demande internationale
- VIII Observations relatives à la demande internationale

3. Le déposant est invité à répondre à la présente opinion.

Quand? Voir le délai indiqué plus haut: Le déposant peut, avant l'expiration de ce délai, en demander la prorogation à l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 66.2.d).

Comment? En présentant une réponse par écrit, accompagnée le cas échéant, de modifications, conformément à la règle 66.3. Pour la forme et la langue des modifications, voir les règles 66.8 et 66.9.

En outre: Pour une possibilité additionnelle de présenter des modifications, voir la règle 66.4. Pour l'obligation faite à l'examinateur de prendre en considération des modifications ou des arguments, voir la règle 66.4 bis. Pour une communication officieuse avec l'examinateur, voir la règle 66.6.

En l'absence de réponse, le rapport d'examen préliminaire International sera établi sur la base de la présente opinion.

4. La date limite d'établissement du rapport d'examen préliminaire international conformément à la règle 69.2 est le: 14/10/2001.

Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:

Office européen des brevets
D-80298 Munich
Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d
Fax: +49 89 2399 - 4465

Fonctionnaire autorisé / Examinateur

Kairi, M

Agent des formalités (y compris prolongation de délais)
Hardy Magliano, N
N° de téléphone +49 89 2399 8151



I. Base de l'opinion

1. Cette opinion a été rédigée sur la base des éléments ci-après (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées, dans la présente opinion, comme "initialement déposées".*) :

Description, pages:

1-29 version initiale

Revendications, N°:

1-16 version initiale

Dessins, feuilles:

1/2-2/2 version initiale

2. En ce qui concerne la **langue**, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.

Ces éléments étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: , qui est :

- la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).
- la langue de publication de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).
- la langue de la traduction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou 55.3).

3. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acide aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des séquences :

- contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- déposé avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- La déclaration, selon laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listages des séquences Présenté par écrit, a été fournie.

4. Les modifications ont entraîné l'annulation :

- de la description, pages : _____
- des revendications, n° : _____
- des dessins, feuilles : _____
5. Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport)

6. Observations complémentaires, le cas échéant :

V. Déclaration motivée selon la règle 66.2(a)(ii) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration				
Nouveauté (N)	Revendications	1-6,8,9,12-16	NON	7,10,11 OUI
Activité inventive (IS)	Revendications	7,10,11	OUI	
Possibilité d'application industrielle (IA)	Revendications	1-16	OUI	
2. Citations et explications voir feuille séparée				

VIII. Observations relatives à la demande internationale

Les observations suivantes sont faites au sujet de la clarté des revendications, de la description et des dessins et de la question de savoir si les revendications se fondent entièrement sur la description :
voir feuille séparée

Concernant le point V

Déclaration motivée selon la règle 66.2(a)(ii) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

Article 33(2) PCT

Le document WO 96 22696 (D1) divulgue dans l'Exemple 1 qu'une cellulose microcristalline, Avicel FD 006, a été dispersée dans de l'eau. Un tensioactif, le Polycon S60K monostéarate de sorbitan, est ensuite ajouté à cette dispersion. Le mélange a été homogénéisé, atomisé et ensuite séché jusqu'à obtenir un taux d'humidité de 2-4%. Cette matière peut être utilisée comme fourrage de confiserie.

L'Exemple 4 divulgue que 10 g de Polycon 60 monostéarate de sorbitan ont été dissous dans 100 g de 2-propanol. Ensuite 90 g de cellulose microcristalline sont ajoutés à la solution qui est alors agitée pendant 5 minutes. Sur la base de cette divulgation l'objet des revendications 1-6, 8, 9 et 12-16 est anticipé par D1.

Le document WO 96 22080 (D2) divulgue dans l'Exemple 1 que 6.2 kg de cellulose microcristalline sous forme d'un agglomérat humide ont été combinés avec 5.2 kg d'eau, formant ainsi un mélange contenant environ 15% de particules solides. Le mélange a été agité pendant 15 minutes, puis combiné avec 0.25% poids/poids de sulfate lauréate de sodium. Après que les composés aient été intimement combinés, le mélange a été séché par atomisation (spray dried). Le produit ainsi obtenu est utilisé comme excipient (voir l'abrégé). Sur la base de cette divulgation l'objet des revendications 14-16 est anticipé par D2.

Le document US-A-5 769 934 (D3) divulgue un mélange sec de cellulose microcristalline et d'un tensioactif (revendications 33-35). Sur la base de cette divulgation l'objet de la revendication 14 est anticipé par D3.

Aucun document de l'art antérieur ne divulgue une dispersion contenant un cotensioactif et par conséquent la nouveauté de l'objet de la revendication 7 est reconnue.

Aucun document de l'art antérieur ne divulgue un procédé comprenant la combinaison des étapes suivantes: (1) formation d'une dispersion aqueuse, (2) élimination de l'eau de la dispersion pour obtenir un mélange sec et (3) dispersion de ce mélange dans un solvant organique. Par conséquent la nouveauté de l'objet des revendications 10 et 11 est reconnue.

Article 33(3) PCT

Le but de la présente invention est de fournir des suspensions ou dispersions de microfibrilles et/ou de microcristaux d'un polysaccharide dans des solvants organiques, notamment apolaires ou faiblement polaires, et de fournir des dispersions ou suspensions aqueuses de microcristaux et/ou microfibrilles d'un polysaccharide, qui, une fois séchées, pourront être redispersées dans l'eau ou dans un solvant organique, tout en conservant leurs propriétés liées à la dispersion.

L'art antérieur n'envisage pas ce problème et ne contient aucune suggestion pour le résoudre et par conséquent une activité inventive peut être reconnue pour l'objet des revendications 7, 10 et 11 de la présente demande.

Concernant le point VIII

Observations relatives à la demande internationale

1. La phrase "telle que définie selon l'une quelconque des revendications 10 à 13" dans la revendication 10 et la revendication 15 est peu claire (Article 6 PCT).
2. Le mot "environ" associé à une gamme de valeurs dans les revendications 4-8 et 11 et la description rend l'objet de ces revendications peu claire (Article 6 PCT).



✉ EPA/EPO/OEB
D-80298 München
☎ +49 89 2399-0
TX 523 656 epmu d
FAX +49 89 2399-4465

Europäisches
Patentamt

Generaldirektion 2

European
Patent Office

Directorate General 2

Office européen
des brevets

Direction Générale 2

Correspondance avec l'OEB en ce qui concerne les demandes PCT, chapitre II

Pour être sûr que votre demande PCT, chapitre II, sera traitée aussi vite que possible, vous êtes priés d'utiliser les étiquettes autocollantes ci-jointes avec le courrier relatif à la demande envoyé à l'Office à Munich.

Une de ces étiquettes devrait être apposée à un endroit bien visible, à la partie supérieure de l'en-tête de la lettre ou du formulaire etc. que vous déposez.

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT



RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire WO99CNRCCRIS	POUR SUITE A DONNER	voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)
Demande internationale n° PCT/FR00/01628	Date du dépôt international (jour/mois/année) 13/06/2000	Date de priorité (jour/mois/année) 14/06/1999
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C08L1/02		
Déposant CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE		

1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.
2. Ce RAPPORT comprend 5 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.
- Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).
- Ces annexes comprennent feuilles.
3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:
- I Base du rapport
 - II Priorité
 - III Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
 - IV Absence d'unité de l'invention
 - V Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
 - VI Certains documents cités
 - VII Irrégularités dans la demande internationale
 - VIII Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 21/11/2000	Date d'achèvement du présent rapport 23.05.2001
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé  Kairi, M N° de téléphone +49 89 2399 8672

RAPPORT D'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

Demande internationale n° PCT/FR00/01628

I. Base du rapport

1. En ce qui concerne les éléments de la demande internationale (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent rapport comme "initiallement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications (règles 70.16 et 70.17)*):

Description, pages:

1-29 version initiale

Revendications, N°:

1-16 version initiale

Dessins, feuilles:

1/2-2/2 version initiale

2. En ce qui concerne la langue, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.

Ces éléments étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: , qui est :

- la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).
- la langue de publication de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).
- la langue de la traduction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou 55.3).

3. En ce qui concerne les séquences de nucléotides ou d'acide aminé divulgées dans la demande internationale (le cas échéant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des séquences :

- contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- déposé avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- La déclaration, selon laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listages des séquences Présenté par écrit, a été fournie.

4. Les modifications ont entraîné l'annulation :

**RAPPORT D'EXAMEN
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR00/01628

- de la description, pages :
 des revendications, n°s :
 des dessins, feuilles :
5. Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :
- (Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport)*
6. Observations complémentaires, le cas échéant :

V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté	Oui : Revendications 7,10,11 Non : Revendications 1-6,8,9,12-16
Activité inventive	Oui : Revendications 7,10,11 Non : Revendications
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-16 Non : Revendications

**2. Citations et explications
voir feuille séparée**

VIII. Observations relatives à la demande internationale

Les observations suivantes sont faites au sujet de la clarté des revendications, de la description et des dessins et de la question de savoir si les revendications se fondent entièrement sur la description :
voir feuille séparée

Concernant le point V

Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

Article 33(2) PCT

Le document WO 96 22696 (D1) divulgue dans l'Exemple 1 qu'une cellulose microcristalline, Avicel FD 006, a été dispersée dans de l'eau. Un tensioactif, le Polycon S60K monostéarate de sorbitan, est ensuite ajouté à cette dispersion. Le mélange a été homogénéisé, atomisé et ensuite séché jusqu'à obtenir un taux d'humidité de 2-4%. Cette matière peut être utilisée comme fourrage de confiserie. L'Exemple 4 divulgue que 10 g de Polycon 60 monostéarate de sorbitan ont été dissous dans 100 g de 2-propanol. Ensuite 90 g de cellulose microcristalline sont ajoutés à la solution qui est alors agitée pendant 5 minutes. Sur la base de cette divulgation l'objet des revendications 1-6, 8, 9 et 12-16 est anticipé par D1.

Le document WO 96 22080 (D2) divulgue dans l'Exemple 1 que 6.2 kg de cellulose microcristalline sous forme d'un agglomérat humide ont été combinés avec 5.2 kg d'eau, formant ainsi un mélange contenant environ 15% de particules solides. Le mélange a été agité pendant 15 minutes, puis combiné avec 0.25% poids/poids de sulfate lauréate de sodium. Après que les composés aient été intimement combinés, le mélange a été séché par atomisation (spray dried). Le produit ainsi obtenu est utilisé comme excipient (voir l'abrégué). Sur la base de cette divulgation l'objet des revendications 14-16 est anticipé par D2.

Le document US-A-5 769 934 (D3) divulgue un mélange sec de cellulose microcristalline et d'un tensioactif (revendications 33-35). Sur la base de cette divulgation l'objet de la revendication 14 est anticipé par D3.

Aucun document de l'art antérieur ne divulgue une dispersion contenant un cotensioactif et par conséquent la nouveauté de l'objet de la revendication 7 est reconnue.

Aucun document de l'art antérieur ne divulgue un procédé comprenant la combinaison des étapes suivantes: (1) formation d'une dispersion aqueuse, (2) élimination de l'eau de la dispersion pour obtenir un mélange sec et (3) dispersion de ce mélange dans un solvant organique. Par conséquent la nouveauté de l'objet des revendications 10 et 11 est reconnue.

Article 33(3) PCT

Le but de la présente invention est de fournir des suspensions ou dispersions de microfibrilles et/ou de microcristaux d'un polysaccharide dans des solvants organiques, notamment apolaires ou faiblement polaires, et de fournir des dispersions ou suspensions aqueuses de microcristaux et/ou microfibrilles d'un polysaccharide, qui, une fois séchées, pourront être redispersées dans l'eau ou dans un solvant organique, tout en conservant leurs propriétés liées à la dispersion.

L'art antérieur n'envisage pas ce problème et ne contient aucune suggestion pour le résoudre et par conséquent une activité inventive peut être reconnue pour l'objet des revendications 7, 10 et 11 de la présente demande.

Concernant le point VIII**Observations relatives à la demande internationale**

1. La phrase "telle que définie selon l'une quelconque des revendications 10 à 13" dans la revendication 10 et la revendication 15 est peu claire (Article 6 PCT).

2. Le mot "environ" associé à une gamme de valeurs dans les revendications 4-8 et 11 et la description rend l'objet de ces revendications peu claire (Article 6 PCT).

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
21 décembre 2000 (21.12.2000)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 00/77088 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷: C08L 1/02,
5/00, 5/08

F-38410 Saint-Martin d'Uriage (FR). BONINI, Céline
[FR/FR]; 59, cours Berriat, F-38000 Grenoble (FR).

(21) Numéro de la demande internationale:
PCT/FR00/01628

(74) Mandataires: GROSSET-FOURNIER, Chantal
etc.; Grosset-Fournier & Demachy SARL, 20, rue de
Maubeuge, F-75009 Paris (FR).

(22) Date de dépôt international: 13 juin 2000 (13.06.2000)

(81) États désignés (national): JP, US.

(25) Langue de dépôt: français

(84) États désignés (régional): brevet européen (AT, BE, CH,
CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE).

(26) Langue de publication: français

Publiée:

- Avec rapport de recherche internationale.
- Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.

(30) Données relatives à la priorité:

99/07493 14 juin 1999 (14.06.1999) FR

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, rue Michel-Ange, F-75794 Paris Cedex 16 (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): HEUX, Laurent [FR/FR]; 49, chemin du Buisson, Le Chevenas,

(54) Title: MICROFIBRILLATED AND/OR MICROCRYSTALLINE DISPERSION, IN PARTICULAR OF CELLULOSE, IN AN ORGANIC SOLVENT

(54) Titre: DISPERSION DE MICROFIBRILLES ET/OU DE MICROCRYSTALLES, NOTAMMENT DE CELLULOSE, DANS UN SOLVANT ORGANIQUE

(57) Abstract: The invention concerns a colloidal dispersion, in an organic solvent, of a microfibrillated and/or microcrystalline particles of a fibrillated organic substance selected among the group consisting of cellulose, chitin, polysaccharides such as $\beta 1 \rightarrow 3$ glucan, $\beta 1 \rightarrow 3$ xylan and $\beta 1 \rightarrow 4$ mannan, further containing a compound having a hydrophilic part and a hydrophobic part.

WO 00/77088 A1

(57) Abrégé: La présente invention a pour objet une dispersion colloïdale, dans un solvant organique, de microfibres et/ou de microcristaux d'une substance organique fibrillaire choisie dans le groupe constitué par la cellulose, la chitine, les polysaccharides tels que le $\beta 1 \rightarrow 3$ glucane, le $\beta 1 \rightarrow 3$ xylane et le $\beta 1 \rightarrow 4$ mannane, contenant en outre au moins un composé possédant une partie hydrophile et une partie hydrophobe.

DISPERSION DE MICROFIBRILLES ET/OU DE MICROCRISTAUX,
NOTAMMÉNT DE CELLULOSE, DANS UN SOLVANT ORGANIQUE.

5.

La présente invention a pour objet une dispersion de microfibrilles et/ou de microcristaux, notamment de cellulose, dans un solvant organique.

10

La cellulose native se présente sous forme de microcristaux et/ou de microfibrilles très allongés, souvent organisés en fibres. On peut trouver cette cellulose dans les plantes, mais également dans certains champignons, bactéries, amibes et même certains animaux marins.

L'hydrolyse acide en milieu aqueux de la cellulose conduit à des suspensions colloïdales aqueuses stables de microcristaux individuels [1].

15

Le traitement par homogénéisateur de parois primaires ou secondaires de végétaux permet également d'obtenir des suspensions aqueuses stables de microfibrilles et/ou de microcristaux de cellulose plus ou moins individualisés. La description de l'obtention de ces suspensions de cellulose dans l'eau a fait l'objet de nombreux brevets [2, 3].

20

Plus particulièrement, on parle de microcristaux lorsqu'il s'agit de cristallites individuels issus de l'hydrolyse acide et, de microfibrilles lors d'un traitement d'homogénéisation de parois primaires ou secondaires de végétaux. Dans les deux cas, il s'agit de cristaux de cellulose allongés dans lesquels les chaînes macromoléculaires sont alignées suivant le grand axe du cristal.

25

Suivant l'origine de la cellulose, les tailles latérales des microcristaux et/ou des microfibrilles peuvent varier de 2 nm à 50 nm. Les longueurs desdits microcristaux et/ou microfibrilles peuvent très largement dépasser le micron.

30

Suivant l'origine de la cellulose (par exemple le coton) et les concentrations utilisées (par exemple des concentrations élevées, variant entre 2 et 10% p/p), les dispersions colloïdales stables de cellulose dans l'eau s'organisent sous forme de cristal liquide de type choléstérique [4], dont le pas peut varier de 80 à 10 µm, suivant les conditions opératoires utilisées [5].

Dans le cas de la cellulose microfibrillée (parenchyme de betterave par exemple), on n'observe pas de mésophase (organisation en cristal liquide), mais la formation de gels présentant de très bonnes propriétés rhéologiques [6]. Les gammes de

concentrations pour lesquelles une suspension de microfibrilles et/ou de microcristaux devient un gel, sont variables suivant l'origine et le traitement de purification, mais sont de l'ordre du pour-cent en matière sèche.

Les domaines d'applications des microcristaux et/ou microfibrilles de cellulose sont très variés. Ainsi, on pourra notamment citer les domaines d'applications ci-dessous.

• Fabrication de matériaux composites : la plupart des polymères synthétiques ne sont solubles que dans des solvants organiques ; ainsi, l'application des microcristaux et/ou microfibrilles de cellulose est limitée aux latex [7] ou aux résines hydrosolubles [26], et par exemple à l'acétate de cellulose dans le cas des microcristaux à surface modifiée [15].

• Epaississant : de même que pour les matériaux composites, les applications épaississantes se limitent aux milieux aqueux ; ainsi, on pourra citer l'utilisation des microfibrilles et/ou microcristaux de cellulose pour la fabrication de fluide de forage pétrolier (boues pétrolières) [9] ou, pour améliorer des produits agro-alimentaire [12].

On pourra également citer l'utilisation des microcristaux et/ou microfibrilles de cellulose pour la fabrication de papiers à propriétés optiques variables [8], pour la préparation de compositions cosmétiques ou dermatologiques [10], pour la fabrication de formulations détartrantes [11], dans le domaine de la pharmacie, para-pharmacie et de l'agroalimentaire[13].

L'ensemble des propriétés et des applications des microcristaux et/ou des microfibrilles de cellulose présentées ci-dessus, sont dues au très grand facteur de forme de ces objets (c'est-à-dire que le rapport longueur sur largeur est élevé, typiquement supérieur à 10), et à leur bonne dispersion dans le milieu d'utilisation.

Cependant, les dispersions de microfibrilles et/ou de microcristaux de cellulose ne pouvaient être obtenues jusqu'à présent que dans l'eau ou dans des solvants très polaires (glycérine, éthylène glycol, DMSO...) [14].

En effet, lorsque l'on cherche à disperser des microcristaux et/ou des microfibrilles de cellulose dans des solvants organiques, notamment apolaires (toluène, cyclohexane...) ou faiblement polaires, on obtient une flocculation très rapide de la cellulose, jusqu'à obtenir des agrégats de très grande taille sédimentant dans le solvant. L'agrégation provient notamment du caractère hydrophile de la cellulose, qui favorise les interactions entre microcristaux et/ou entre microfibrilles par liaisons hydrogène et défavorise les interactions avec le solvant.

L'une des approches possibles pour rendre compatibles les microcristaux et/ou les microfibrilles de cellulose avec un solvant organique, est de modifier chimiquement la surface de la cellulose en la rendant hydrophobe afin de la rendre compatible avec le milieu dans lequel on veut la transférer.

5 Cependant, cette technique de modification chimique est délicate à mettre en œuvre. En effet, dans la mesure où l'on veut modifier uniquement la surface de la cellulose pour garder intacte à la fois la structure, le caractère cristallin et l'état de dispersion, il est nécessaire d'effectuer la modification chimique de façon contrôlée. Ainsi, on a pu obtenir des microfibrilles de cellulose à surface modifiée dont 25% au moins des fonctions hydroxyles présentes à la surface de la microfibrille sont estérifiées par l'acide acétique [15]. Cette modification de surface de la cellulose par acétylation ne permet *a priori* que la dispersion dans des milieux assez polaires, et dans le cas cité, ne permet que la dispersion des microcristaux de cellulose acétylée dans de l'acétate de cellulose, pour obtenir des matériaux composites.

10 15 Ainsi, les voies de modification chimique, encore peu développées et délicates sur ce genre de substrat, ne permettent pas, en l'état actuel des choses, de disperser la cellulose dans des solvants organiques, et notamment les solvants organiques apolaires ou faiblement polaires.

20 25 Par ailleurs, les dispersions stables de microcristaux et/ou de microfibrilles de cellulose en phase aqueuse sont de nature telle, qu'une fois séchée, lesdits microcristaux de cellulose provenant de ces dispersions ne peuvent plus former de redispersion du fait du caractère irréversible de la formation de liaisons hydrogène entre les microcristaux et/ou les microfibrilles.

30 35 Plusieurs brevets ont trait à la modification de surface [17] de ces microcristaux et/ou microfibrilles de cellulose ou à l'ajout d'un additif [18, 19]. Plus particulièrement, lesdits brevets [17, 18 et 19] ont pour objet des préparations de microfibrilles et/ou de microcristaux de cellulose pouvant être redispersées dans de l'eau après séchage. Cependant, les préparations de microfibrilles et/ou de microcristaux de cellulose décrites dans lesdits brevets [17, 18 et 19] ne peuvent pas être redispersées dans des solvants organiques.

La chitine se présente également sous forme de microcristaux et/ou de microfibrilles.

La chitine est un polymère de structure rencontré dans la carapace des insectes, des crustacés, et certains champignons et microorganismes, dont la structure chimique est celle d'un polysaccharide composé de N-acétyl-D-glucosamine liés en β 1→4.

De même que pour la cellulose, l'hydrolyse acide en milieu aqueux de la chitine conduit à des suspensions colloïdales aqueuses stables de microcristaux individuels [1].

Les cristallites de chitine, tout comme ceux de cellulose, peuvent également s'organiser sous forme de cristal liquide de type cholestérique [22].

Sous sa forme microcristalline, ledit polysaccharide a essentiellement fait l'objet de publications universitaires [1, 22]. De plus, il existe un brevet [23] décrivant la préparation de poudre de chitine à l'aide d'acide phosphorique.

Pour ce qui est de l'obtention et du traitement des dispersions aqueuses de microcristaux et/ou de microfibrilles de chitine, la seule différence avec les dispersions aqueuses de microcristaux et/ou microfibrilles de cellulose, est que la stabilisation colloïdale est due à une déacétylation partielle en surface de la chitine en chitosane. La présence de groupements NH_3^+ assure la non flocculation.

Cependant, à ce jour, seules des dispersions aqueuses de chitine peuvent être obtenues, ou dans des solvants très polaires (glycérine, éthylèneglycol, DMSO etc...).

Les polysaccharides tels que le β 1→3 glucane, le β 1→3 xylane et le β 1→4 mannanne, ont en commun une structure fibrillaire semblable à celle de la cellulose ou de la chitine. Ainsi, lesdits polysaccharides se présentent également sous forme de microcristaux et/ou microfibrilles [24, 25].

Cependant, à ce jour, seules des dispersions aqueuses de polysaccharides tels que le β 1→3 glucane, le β 1→3 xylane et le β 1→4 mannanne peuvent être obtenues.

L'un des buts de la présente invention est de fournir des suspensions ou dispersions de microfibrilles et/ou de microcristaux, notamment de cellulose ou de toute autre substance organique fibrillaire, dans les solvants organiques pour lesquels lesdites suspensions ou dispersions étaient jusqu'à ce jour impossibles à réaliser.

Un autre but de la présente invention est de fournir des suspensions ou dispersions de microfibrilles et/ou microcristaux de cellulose, stables, dans des solvants organiques, notamment apolaires ou faiblement polaires, sans modification chimique de la cellulose.

Un autre but de la présente invention est de fournir des dispersions ou suspensions aqueuses de microcristaux et/ou microfibrilles, notamment de cellulose, qui une fois

séchées, pourront être redispersées dans l'eau ou dans un solvant organique, tout en conservant leurs propriétés liées à la dispersion.

La présente invention a pour objet une dispersion colloïdale, dans un solvant organique, de microfibrilles et/ou de microcristaux d'une substance organique fibrillaire choisie dans le groupe constitué par la cellulose, la chitine, les polysaccharides tels que le β 1 \rightarrow 3 glucane, le β 1 \rightarrow 3 xylane et le β 1 \rightarrow 4 mannane, contenant en outre au moins un composé possédant une partie hydrophile et une partie hydrophobe.

La présente invention concerne, de façon générale, toute substance organique fibrillaire se présentant sous forme de microcristaux et/ou de microfibrilles formant, dans un solvant organique et en dehors du cadre de l'invention, une flocculation rapide, jusqu'à l'obtention d'agrégats de grande taille sédimentant dans le solvant organique.

Or on a constaté selon l'invention, que la présence d'un composé possédant une partie hydrophile et une partie hydrophobe permettait d'obtenir des dispersions non-flocculantes de microcristaux et/ou de microfibrilles desdites substances organiques dans des solvants organiques.

L'expression « dispersion colloïdale » signifie une dispersion de particules solides dans un milieu liquide, les particules ayant des tailles caractéristiques variant d'environ 1 nm à 1000 nm.

Dans ce qui suit, l'expression « dispersion colloïdale » a la même signification que l'expression « suspension colloïdale ».

L'expression « microfibrille » signifie qu'il s'agit d'un élément extrêmement long et fin constitué de chaînes macromoléculaires alignées dans le sens de la fibre. Lesdites microfibrilles sont en forme de filaments.

A titre d'exemple, dans le cas des polysaccharides, ledit élément présente un diamètre variant de 2 à 50 nm et une longueur supérieure à 1 μm .

L'expression « microcristaux » signifie qu'il s'agit de cristaux de taille microscopique constitués de chaînes macromoléculaires orientées dans le sens de la fibre.

Dans le cas des polysaccharides, les microcristaux ont des diamètres variant de 2 à 50 nm pour des longueurs de l'ordre du micron, et se présentent sous forme de bâtonnets.

La différence essentielle entre les microfibrilles et/ou les microcristaux est que ces derniers ont une taille finie (généralement inférieure à 1 µm) alors que les microfibrilles peuvent être très longues.

Les microfibrilles et/ou microcristaux de cellulose selon l'invention peuvent être d'origine quelconque, par exemple d'origine végétale, bactérienne, animale, fongique ou amibienne.

Comme exemple de sources animales de cellulose, on peut citer les animaux de la famille des tuniciers.

Des exemples de sources végétales de cellulose peuvent être le bois, le coton, le lin, la ramie, certaines algues, le jute, les déchets des industries agro-alimentaire ou analogues.

Les microfibrilles et/ou microcristaux de chitine peuvent être d'origine animale ou fongique.

Comme exemple de source animale, on peut citer les crustacés (crabes, crevettes, homards etc..), certains insectes (hannetons, scarabées etc...)

Comme exemple de source fongique de la chitine, on peut citer les champignons et les levures.

Les microfibrilles et/ou microcristaux de polysaccharides, tels que le β 1→3 glucane, le β 1→3 xylane et le β 1→4 mannane, peuvent être d'origine végétale ou fongique.

Comme exemple de source végétale, on peut notamment citer, pour le β 1→3 xylane, certaines algues [24]. Pour le β 1→4 mannane on peut également citer certaines algues, ainsi que l'endosperme de graines de plantes terrestres [25].

Comme exemple de source fongique des polysaccharides, on peut notamment citer, pour le β 1→3 glucane, certains champignons et certaines levures [24].

L'obtention de microfibrilles et/ou de microcristaux de polysaccharides, tels que le β 1→3 glucane, le β 1→3 xylane et le β 1→4 mannane, à partir d'éléments naturels dépend du mode de traitement et de purification.

Une dispersion colloïdale avantageuse de l'invention est caractérisée en ce que le composé possédant une partie hydrophile et une partie hydrophobe est choisi dans le groupe constitué par un tensioactif, un polymère stabilisateur, un cotensioactif ou leurs mélanges, et notamment un mélange de tensioactif et de cotensioactif.

Lorsque le composé possédant une partie hydrophile et une partie hydrophobe est un tensioactif et/ou un polymère stabilisateur, ledit composé peut être utilisé seul, ou en mélange avec un cotensioactif.

5 Lorsque le composé possédant une partie hydrophile et une partie hydrophobe est un cotensioactif, ce dernier est toujours utilisé avec un tensioactif et/ou un polymère stabilisateur.

Selon l'invention, l'expression « polymère stabilisateur » englobe également l'expression « copolymère stabilisateur ».

10 Selon un mode de réalisation avantageux, l'invention concerne une dispersion colloïdale telle que définie ci-dessus dans un solvant organique de microfibrilles et/ou de microcristaux de cellulose.

15 Selon un autre mode de réalisation avantageux, la dispersion colloïdale est caractérisée en ce que le solvant organique présente une constante diélectrique inférieure ou égale à environ 37,5, et/ou en ce que le solvant organique est choisi dans le groupe constitué par

- les hydrocarbures aliphatiques ayant d'environ 5 à environ 20 atomes de carbones, notamment le pentane, l'hexane, l'heptane, l'octane, le dodécane ou le cyclohexane,

20 - les hydrocarbures aromatiques, notamment le xylène, le toluène ou la décaline,

- les solvants chlorés, notamment le chloroforme, le dichlorométhane, le tétrachlorure de carbone, le dichloroéthane,

25 - les cétones ayant d'environ 3 à environ 10 atomes de carbone, notamment l'acétone ou la méthyléthylcétone,

- les composés vinyliques susceptibles d'être polymérisés, notamment les méthacrylates et les acrylates d'alkyles ayant d'environ 1 à environ 10 atomes de carbones, le styrène, l'acétate de vinyle,

30 - les époxydes, notamment ceux présentant une chaîne aliphatique ayant d'environ 1 à environ 10 atomes de carbones, et/ou une chaîne aromatique, les diépoxydes, les triépoxydes et/ou les tétraépoxydes,

- les amines primaires, secondaires ou tertiaires, notamment celles comportant une chaîne aliphatique ayant d'environ 1 à environ 10 atomes de carbone et/ou une chaîne aromatique, les diamines, triamines ou téramines,

- les acétates d'alkyles ayant d'environ 1 à environ 10 atomes de carbone, notamment les acétates de méthyle, d'éthyle, de propyle ou de butyle,

5 - les éthers comportant une chaîne alkyle ayant d'environ 1 à environ 20 atomes de carbones ou une chaîne aromatique tels que l'éther éthylique, ou l'éther benzylique,

- les aldéhydes, les acides carboxyliques et/ou leurs dérivés acylés et anhydrides, les polyacides, comportant une chaîne alkyle ayant d'environ 1 à environ 20 atomes de carbones ou une chaîne aromatique tels que l'acétaldéhyde, l'acide acétique, l'anhydride maléique, le benzaldéhyde,

10 - les alcools primaires, secondaires ou tertiaires, notamment ceux comportant une chaîne aliphatique ayant d'environ 1 à environ 10 atomes de carbone, et/ou une chaîne aromatique, les polyalcools, notamment le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, le butanol ou l'alcool benzylique,

15 - le tétrahydrofurane (THF), la pyridine, le diméthylformamide (DMF), le diméthylacétamide (DMAc),

- les huiles minérales et/ou organiques, d'origine synthétique ou naturelle, telles que les huiles silicones ou les huiles végétales,
ou leurs mélanges.

La constante diélectrique d'un solvant permet de mesurer la polarité de ce dernier.

20 Parmi les solvants organiques présentant une constante diélectrique inférieure ou égale à environ 37,5, on peut notamment citer ceux choisis dans le groupe constitué par le dioxane, le benzène, le sulfure de carbone, le diméthoxyméthane, la diéthylamine, l'oxyde de phényle, la pipéridine, le diméthoxy-1, 2 éthane, la quinoléine, le phénol, l'ammoniaque liquide, l'hexaméthylphosphorotriamide (HMPT), le diéthylèneglycol, la N-méthyl-pyrrolidone, le nitrométhane ou l'acetonitrile.

25 Selon un mode de réalisation avantageux, le solvant organique est, selon l'invention, choisi dans le groupe constitué par les solvants organiques apolaires ou très faiblement polaires, dont la constante diélectrique est inférieure ou égale à environ 12,4, tels que le tétrahydrofurane (THF), la pyridine, l'éther éthylique, l'acétate d'éthyle, le cyclohexane, le toluène, l'acide acétique, le dichlorométhane ou le tétrachlorure de carbone.

Selon un autre mode de réalisation avantageux, le solvant organique est, selon l'invention, choisi dans le groupe constitué par les solvants plus polaires, dont la constante diélectrique est supérieure ou égale à 20,7, tels que l'acétone, le méthanol, l'éthanol ou le diméthylformamide (DMF).

5 Comme exemples d'époxydes, de diépoxydes, de triépoxydes ou tétraépoxydes, on peut notamment citer ceux susceptibles d'être utilisés pour la fabrication de réseaux époxydes, tels que le diépoxyde Diglycidyl Ether de Bisphénol A.

10 Comme exemples de diamines, triamines ou téramines, on peut notamment citer celles susceptibles d'être utilisées comme durcisseur dans la fabrication de réseaux époxydes, telles que la diamine DiaminoDiphénylMéthane (DDM).

15 Les solvants organiques énumérés ci-dessous, sont uniquement donnés à titre d'exemples, et ne limitent en aucun cas la présente invention. Ainsi, de façon générale, tout solvant organique servant à la synthèse organique, ou susceptible d'être polymérisé, polycondensé ou de servir comme précurseur de résines thermodurcissables, fait partie de l'invention.

Selon un mode de réalisation avantageux, dans la dispersion colloïdale de l'invention, la quantité de cellulose varie d'environ 0,01% à environ 50% en poids, par rapport au poids total de la dispersion.

20 Selon un mode de réalisation avantageux, dans la dispersion colloïdale de l'invention, le composé possédant une partie hydrophile et une partie hydrophobe est :

(a) un tensioactif possédant :

25 - une partie hydrophile, susceptible de s'adsorber sur les microfibrilles et/ou microcristaux de la substance organique fibrillaire choisie dans le groupe constitué par la cellulose, la chitine, les polysaccharides tels que le β 1 \rightarrow 3 glucane, le β 1 \rightarrow 3 xylane et le β 1 \rightarrow 4 mannane, et contenant par exemple des groupements oxyéthylène,

- une partie hydrophobe, contenant par exemple une chaîne carbonée ayant au moins 6 atomes de carbone, aromatique ou non, et susceptible d'interagir avec le solvant,

ledit tensioactif étant notamment choisi dans le groupe constitué par

30 * les tensioactifs cationiques, par exemple de la famille des alkyles d'ammonium quaternaires contenant d'environ 1 à environ 2 substituants alkyles, ayant d'environ 6 à environ 20 atomes de carbones, tel que le bromure de didécyldiméthyle ammonium,

- * les tensioactifs anioniques, par exemple de la famille des esters phosphoriques d'alkylarylphénol polyoxyalkylénés, dont le substituant alkyle contient d'environ 1 à environ 12 atomes de carbone, et d'environ 5 à environ 25 motifs oxyalkylène ayant d'environ 1 à environ 4 atomes de carbone, et notamment des motifs oxyéthylène, oxypropylène, oxybutylène, par exemple le BNA, mélange d'ester et de diester d'acide phosphorique à chaîne alkylaryle, dont le substituant alkyle contient 9 atomes de carbone et 9 motifs oxyéthylène,
- * les tensioactifs amphotères possédant un groupement ammonium quaternaire et un groupement anionique phosphorique, par exemple de la famille des phospholipides, tels que la lécithine de soja ou d'œuf,
- * les tensioactifs neutres, par exemple de la famille de ceux comprenant un motif sorbitol, et une à environ 3 chaînes polyoxyéthylène, une à environ 3 chaînes grasses ayant d'environ 12 à environ 30 atomes de carbone, et notamment de 18 atomes de carbone, tel que le polyoxyéthylène (20) sorbitane trioléate,

(b) ou, un polymère stabilisateur possédant d'environ 5 à environ 200 unités hydrophiles et d'environ 10 à environ 200 unités hydrophobes, notamment ceux possédant une masse moléculaire inférieure à 20000, tels que les copolymères blocs oxyde d'éthylène-oxyde de propylène.

L'expression « partie hydrophobe susceptible d'interagir avec le solvant » signifie que ladite partie est compatible chimiquement avec le solvant, au sens des paramètres de solubilité. Ainsi, deux composés sont compatibles chimiquement, lorsque leur paramètre de solubilité sont suffisamment proches, c'est-à-dire que la différence entre lesdits paramètres de solubilité, exprimée en $(\text{calories}/\text{cm}^3)^{1/2}$, est inférieure ou égale à 3.

Selon un autre mode de réalisation avantageux, la dispersion colloïdale de l'invention contient, outre le tensioactif, un cotensioactif possédant :

- une partie hydrophile compatible avec la partie hydrophile du composé possédant une partie hydrophile et une partie hydrophobe tel que défini ci-dessus, et notamment avec la partie hydrophile du tensioactif ou du polymère stabilisateur tel que défini ci-dessus,
- une partie hydrophobe compatible avec la partie hydrophobe du composé possédant une partie hydrophile et une partie hydrophobe tel que défini ci-dessus, et

notamment avec la partie hydrophobe du tensioactif ou du polymère stabilisateur tel que défini ci-dessus,

le cotensioactif permettant par ailleurs de rendre compatible les microfibrilles et/ou microcristaux de la substance organique fibrillaire telle que définie ci-dessus avec le solvant organique,

ledit cotensioactif étant notamment choisi dans le groupe constitué par les alcools ayant d'environ 4 à environ 18 atomes de carbone, les acides carboxyliques ayant d'environ 4 à environ 18 atomes de carbone, les aldéhydes ayant d'environ 4 à environ 18 atomes de carbone ou les amines ayant d'environ 4 à environ 18 atomes de carbone.

L'expression « cotensioactif permettant de rendre compatible les microfibrilles et/ou microcristaux de cellulose avec le solvant organique » signifie que lorsque la suspension ou dispersion n'est pas suffisamment stable, l'usage du cotensioactif permet dans certains cas de la stabiliser.

Comme exemples d'alcools, on peut notamment citer l'hexanol, le pentanol, l'heptanol, l'octanol, le dodécanol, l'alcool benzylique etc....

Comme exemples d'acides carboxyliques, on peut notamment citer les acides caproïques, butyriques, benzoïques etc....

Comme exemples d'aldéhydes, on peut notamment citer le benzaldéhyde, le pentanal etc....

Comme exemples d'amines, on peut notamment citer l'hexylamine, l'octylamine, le benzylamine etc...

Les composés possédant une partie hydrophile et une partie hydrophobe énumérés ci-dessous, sont uniquement donnés à titre d'exemples, et ne limitent en aucun cas la présente invention. Ainsi, de façon générale, tout composé possédant une partie hydrophile et une partie hydrophobe fait partie de l'invention.

Une dispersion colloïdale avantageuse de l'invention est caractérisée en ce qu'elle contient :

- des microfibrilles et/ou des microcristaux de cellulose, en une quantité variant d'environ 0,01% à environ 50% en poids par rapport au poids total de la dispersion, et notamment d'environ 0,1% à environ 30% en poids,

- un solvant organique tel que défini ci-dessus, en une quantité variant d'environ 50% à environ 99,9% en poids par rapport au poids total de la dispersion,

- un tensioactif tel que défini ci-dessus, en une quantité variant d'environ 0,01% à environ 50% en poids par rapport au poids total de la dispersion,

- et éventuellement un cotensioactif tel que défini ci-dessus, en une quantité variant de 0 % à environ 20% en poids par rapport au poids total de la dispersion.

La dispersion colloïdale de l'invention présente avantageusement l'une au moins des propriétés suivantes :

- 5 - elle ne forme pas d'agrégats (elle est non-floculante),
- elle est biréfringente sous cisaillement,
- elle est stable sur des périodes allant d'au moins une minute à au moins 12 mois.

Dans le cas d'une sédimentation des dispersions colloïdales de l'invention, lesdites dispersions retrouvent leurs propriétés de biréfringence sous cisaillement par simple agitation mécanique.

10 Les suspensions ou dispersions colloïdales selon l'invention présentent toutes les caractéristiques physiques des suspensions dans l'eau :

- 15 - biréfringence sous cisaillement,
- même état de dispersion que les suspensions aqueuses de départ,
- possibilité d'obtenir des gels ou des cristaux liquides suivant l'origine des microfibrilles et/ou microcristaux des substances organiques, ayant de bonne propriétés rhéologiques.

20 Les critères permettant de vérifier que la dispersion colloïdale selon l'invention est stable sont :

- 25 - l'observation en microscopie électronique en transmission des cristallites individuels, et/ou
- la biréfringence sous cisaillement, et/ou
- la formation de phases choléstériques à fortes concentrations (cas du coton), qui n'est possible qu'en cas de bonne dispersion des microcristaux et/ou microfibrilles.

Ces critères sont remplis pour toutes les dispersions colloïdales selon l'invention.

30 L'invention a également pour objet un procédé de préparation des dispersions colloïdales telles que définies ci-dessus, caractérisé en ce que :

- (1) on mélange une dispersion aqueuse de microfibrilles et/ou de microcristaux d'une substance organique fibrillaire choisie dans le groupe constitué par la cellulose, la chitine, les polysaccharides tels que le β 1 \rightarrow 3 glucane, le β 1 \rightarrow 3 xylane et le β 1 \rightarrow 4 mannane, avec un composé possédant une partie hydrophile et une partie hydrophobe, choisi dans le groupe constitué par un tensioactif, un polymère stabilisateur, un cotensioactif ou leurs mélanges, lesdits tensioactif, polymère stabilisateur ou cotensioactif étant tels que définis ci-dessus,

pour obtenir une dispersion colloïdale aqueuse de microfibrilles et/ou de microcristaux de la susdite substance organique fibrillaire,

5 (2) on élimine l'eau de la dispersion aqueuse telle qu'obtenue à l'étape précédente pour obtenir un mélange sec de tensioactif et/ou de polymère stabilisateur, et éventuellement de cotensioactif, et d'une substance organique fibrillaire choisie dans le groupe constitué par la cellulose, la chitine, les polysaccharides tels que le β 1 \rightarrow 3 glucane, le β 1 \rightarrow 3 xylane et le β 1 \rightarrow 4 mannane,

(3) on disperse le mélange tel qu'obtenu à l'étape précédente dans un solvant organique jusqu'à l'obtention d'une dispersion.

10 Selon un mode de réalisation avantageux, l'invention concerne un procédé de préparation des dispersions colloïdales définies ci-dessus, caractérisé en ce que :

15 (1) on mélange une dispersion aqueuse de microfibrilles et/ou de microcristaux de cellulose, avec un tensioactif choisi dans le groupe constitué par le BNA, le polyoxyéthylène sorbitane trioléate ou le bromure de didécyldiméthyle ammonium,

le rapport massique entre (a) ledit tensioactif et (b) lesdits microfibrilles et/ou de microcristaux de cellulose variant d'environ 0,1 : 1 à environ 20 : 1, pour obtenir une dispersion colloïdale aqueuse de microfibrilles et/ou microcristaux de cellulose,

20 (2) on élimine l'eau de la dispersion aqueuse telle qu'obtenue à l'étape précédente pour obtenir un mélange sec de tensioactif et de cellulose, ledit mélange contenant d'environ 5% à environ 95% en poids de tensioactif par rapport au poids total du mélange, et d'environ 5% à environ 95% en poids de cellulose par rapport au poids total du mélange,

25 (3) on disperse le mélange tel qu'obtenu à l'étape précédente dans un solvant organique tel que défini ci-dessus, jusqu'à l'obtention d'une dispersion de microfibrilles et/ou microcristaux de cellulose, dont le taux d'adsorption massique entre ledit tensioactif et lesdits microfibrilles et/ou microcristaux de cellulose varie d'environ 0,1 à 20, et notamment d'environ 0,1 à environ 5.

30 Les dispersions ou suspensions aqueuses de microcristaux de cellulose, utilisées au début de l'étape (1) décrite précédemment, avant mélange avec le composé possédant une partie hydrophile et une partie hydrophobe, peuvent être préparées par hydrolyse acide suivant le protocole décrit dans plusieurs publications [1, 4]. Les microfibrilles sont obtenues par les procédés habituels d'homogénéisation [2] ou tout autre procédé permettant d'obtenir des suspensions dans l'eau non-floculantes.

Durant l'étape (1), le composé possédant une partie hydrophile et une partie hydrophobe, est mélangé sous simple agitation à la dispersion ou suspension aqueuse de microfibrilles et/ou microcristaux des substances organiques, et notamment de cellulose.

Les quantités utilisées entre (a) ledit composé possédant une partie hydrophile et (b) lesdits microfibrilles et/ou microcristaux, notamment de cellulose, dépendent de l'origine des microcristaux et/ou de microfibrilles. Il existe cependant une concentration critique qui dépend de l'origine de la cellulose, en deçà de laquelle la dispersion ou suspension obtenue est flocculante, qui est par exemple d'environ 2 : 1 en rapport de masse du tensioactif et de la cellulose pour le coton et d'environ 3 : 1 pour le tunicier.

Un excès de composé possédant une partie hydrophile et une partie hydrophobe, notamment de tensioactif, ne gêne pas la dispersion.

La concentration massique initiale des suspensions ou dispersions aqueuses n'est pas un paramètre décisif et peut varier de 0,1 pour cent à plusieurs pour cent. Le critère de sélection est l'obtention d'une suspension ou dispersion de viscosité pas trop élevée pour permettre le mélange homogène des deux corps (ie dispersion aqueuse + composé possédant une partie hydrophile et une partie hydrophobe).

L'étape (2) d'élimination de l'eau du mélange décrite précédemment (dispersion aqueuse + composé possédant une partie hydrophile et une partie hydrophobe) est réalisée par lyophilisation ou séchage. Elle peut également être réalisée par échange de solvant.

L'étape (3) de dispersion dans le solvant organique décrite précédemment est réalisée par simple agitation ou sonication du mélange sec obtenu à l'issue de l'étape (2).

Les taux d'adsorption massique mesurés dépendent du tensioactif et de l'origine des microcristaux et/ou des microfibrilles.

Le procédé selon l'invention permet donc, grâce à l'utilisation d'un composé possédant une partie hydrophile et une partie hydrophobe, de disperser des microfibrilles et/ou microcristaux, notamment de cellulose, dans des solvants organiques, notamment apolaires ou faiblement polaires.

Par rapport au procédé de modification chimique de la surface de la cellulose précédemment cité, le procédé de l'invention ne nécessite pas de réaction chimique contrôlée, requérant des conditions opératoires très contraignantes. Selon l'invention, les composés utilisés possédant une partie hydrophile et une partie hydrophobe, notamment les tensioactifs, peuvent être industriels ; de plus, la mise en œuvre du

procédé est très simple. Le coût de fabrication du procédé selon l'invention est donc sensiblement inférieur à celui du procédé de modification chimique connu à ce jour.

Selon un autre mode de réalisation, l'invention a encore pour objet un procédé de préparation des dispersions colloïdales telles que définies ci-dessus, caractérisé en ce que : (a) on mélange les composés suivants :

- une dispersion aqueuse de microfibrilles et/ou de microcristaux d'une substance organique fibrillaire telle que définie ci-dessus,

- un composé possédant une partie hydrophile et une partie hydrophobe, choisi dans le groupe constitué par un tensioactif, un polymère stabilisateur, un cotensioactif ou leurs mélanges, tel que défini ci-dessus,

- un solvant organique tel que défini ci-dessus,

(b) on laisse décanter le mélange obtenu à l'étape précédente jusqu'à la séparation de deux phases : une phase organique et une phase aqueuse,

(c) on récupère ladite phase organique qui contient les microfibrilles et/ou microcristaux de ladite substance organique fibrillaire enrobés du composé possédant une partie hydrophile et une partie hydrophobe, et dispersés dans le solvant organique.

La dispersion colloïdale aqueuse de microfibrilles et/ou de microcristaux telle qu'obtenue à l'issue de l'étape (1), après mélange avec le composé possédant une partie hydrophile et une partie hydrophobe, est nouvelle.

L'invention a donc également pour objet une dispersion colloïdale aqueuse de microfibrilles et/ou de microcristaux d'une substance organique fibrillaire choisie dans le groupe constitué par la cellulose, la chitine, les polysaccharides tels que le β 1 \rightarrow 3 glucane, le β 1 \rightarrow 3 xylane et le β 1 \rightarrow 4 mannane, caractérisée en ce qu'elle contient en outre, au moins un composé possédant une partie hydrophile et une partie hydrophobe choisi dans le groupe constitué par un tensioactif, un polymère stabilisateur, un cotensioactif, ou leurs mélanges,

♦ ledit tensioactif possédant :

- une partie hydrophile, susceptible de s'adsorber sur les microfibrilles et/ou microcristaux de la substance organique fibrillaire choisie dans le groupe constitué par la cellulose, la chitine, les polysaccharides tels que le β 1 \rightarrow 3 glucane, le β 1 \rightarrow 3 xylane et le β 1 \rightarrow 4 mannane, et contenant par exemple des groupements oxyéthylène,

- une partie hydrophobe, contenant par exemple une chaîne carbonée ayant au moins 6 atomes de carbone, aromatique ou non, et susceptible d'interagir avec le solvant,

ledit tensioactif étant notamment choisi dans le groupe constitué par

* les tensioactifs cationiques, par exemple de la famille des alkyles d'ammonium quaternaires contenant d'environ 1 à environ 2 substituants alkyles, ayant d'environ 6 à environ 20 atomes de carbones, tel que le bromure de didécylediméthyle ammonium,

* les tensioactifs anioniques, par exemple de la famille des esters phosphoriques d'alkylarylphénol polyoxyalkylénés, dont le substituant alkyle contient d'environ 1 à environ 12 atomes de carbone, et d'environ 5 à environ 25 motifs oxyalkylène ayant d'environ 1 à environ 4 atomes de carbone, et notamment des motifs oxyéthylène, oxypropylène, oxybutylène, par exemple le BNA, mélange d'ester et de diester d'acide phosphorique à chaîne alkylaryle, dont le substituant alkyle contient 9 atomes de carbone et 9 motifs oxyéthylène,

* les tensioactifs amphotères possédant un groupement ammonium quaternaire et un groupement anionique phosphorique, par exemple de la famille des phospholipides, tels que la lécithine de soja ou d'oeuf,

* les tensioactifs neutres, par exemple de la famille de ceux comprenant un motif sorbitol, et une à environ 3 chaînes polyoxyéthylène, une à environ 3 chaînes grasses ayant d'environ 12 à environ 30 atomes de carbone, et notamment de 18 atomes de carbone, tel que le polyoxyéthylène (20) sorbitane trioléate,

♦ ledit polymère stabilisateur possédant d'environ 5 à environ 200 unités hydrophiles et d'environ 10 à environ 200 unités hydrophobes, notamment ceux possédant une masse moléculaire inférieure à 20000, tels que les copolymères blocs oxyde d'éthylène-oxyde de propylène,

♦ ledit cotensioactif possédant :

- une partie hydrophile compatible avec la partie hydrophile du composé possédant une partie hydrophile et une partie hydrophobe tel que défini ci-dessus, et notamment avec la partie hydrophile du tensioactif ou du polymère stabilisateur tel que défini ci-dessus,

- une partie hydrophobe compatible avec la partie hydrophobe du composé possédant une partie hydrophile et une partie hydrophobe tel que défini ci-dessus, et notamment avec la partie hydrophobe du tensioactif ou du polymère stabilisateur tel que défini ci-dessus,

5 et permettant de rendre compatible les microfibrilles et/ou microcristaux de la substance organique fibrillaire telle que définie ci-dessus avec le solvant organique,

10 ledit cotensioactif étant notamment choisi dans le groupe constitué par les alcools ayant d'environ 4 à environ 18 atomes de carbone, les acides carboxyliques ayant d'environ 4 à environ 18 atomes de carbone, les aldéhydes ayant d'environ 4 à environ 18 atomes de carbone ou les amines ayant d'environ 4 à environ 18 atomes de carbone.

Selon un mode de réalisation avantageux, l'invention concerne une dispersion aqueuse colloïdale telle que définie ci-dessus, de microfibrilles et/ou de microcristaux de cellulose.

15 Selon un autre mode de réalisation avantageux, la dispersion aqueuse colloïdale est caractérisée en ce que le rapport massique entre (a) le tensioactif et éventuellement le cotensioactif, et (b) la cellulose, varie d'environ 0,1 : 1 à environ 20 : 1, et est notamment d'environ 1 : 1 à environ 6 : 1.

20 Une dispersion colloïdale avantageuse de l'invention est caractérisée en ce qu'elle contient :

- des microfibrilles et/ou des microcristaux de cellulose, en une quantité variant d'environ 0,01% à environ 50% en poids par rapport au poids total de la dispersion,

25 - un tensioactif, et éventuellement un cotensioactif, en une quantité variant d'environ 0,01% à environ 50% en poids par rapport au poids total de la dispersion, ledit tensioactif étant notamment choisi dans le groupe constitué par le BNA, le polyoxyéthylène sorbitane trioléate ou le bromure de didécyldiméthyle ammonium, et ledit cotensioactif étant notamment l'hexanol,

30 - de l'eau en une quantité variant d'environ 50% à environ 99,9% en poids par rapport au poids total de la dispersion, et/ou un solvant choisi dans le groupe constitué par le diméthylsulfoxyde, les polyalcools et notamment le polyéthylèneglycol, le glycérol.

Selon un mode de réalisation avantageux, la dispersion colloïdale aqueuse de microfibrilles et/ou de microcristaux selon l'invention, telle qu'obtenue à l'issue de l'étape (1) du procédé de préparation tel que décrit ci-dessus, c'est à dire après mélange d'une dispersion aqueuse de microfibrilles et/ou de microcristaux avec le composé

possédant une partie hydrophile et une partie hydrophobe, peut, une fois séchée, être redispersée :

- dans de l'eau ou,
- dans un solvant organique.

Selon un mode de réalisation avantageux, l'invention a également pour objet l'utilisation d'une dispersion colloïdale de microcristaux et/ou microfibrilles de cellulose, de chitine ou de polysaccharide telle que définie ci-dessus, pour la préparation de gels, de cristaux liquides ou de matériaux comprenant des microfibrilles et/ou des microcristaux de cellulose.

Le solvant organique tel que défini ci-dessus, entrant dans la composition des dispersions colloïdales de l'invention, peut être épaissi et/ou rendu plus visqueux lorsqu'il est additionné d'un mélange de microcristaux et/ou microfibrilles d'une substance organique fibrillaire telle que définie ci-dessus, et d'un composé possédant une partie hydrophile et une partie hydrophobe tel que défini ci-dessus.

A ce titre, l'invention a également pour objet un solvant organique tel que défini ci-dessus, épaissi et/ou visqueux, caractérisé en ce qu'il comporte :

- des microcristaux et/ou des microfibrilles d'une substance organique fibrillaire choisie dans le groupe constitué par la cellulose, la chitine, les polysaccharides tels que le β 1 \rightarrow 3 glucane, le β 1 \rightarrow 3 xylane et le β 1 \rightarrow 4 mannane,

- un composé possédant une partie hydrophile et une partie hydrophobe choisi dans le groupe constitué par un tensioactif, un polymère stabilisateur, un cotensioactif ou leurs mélanges, lesdits tensioactif, polymère stabilisateur et cotensioactif étant tels définis ci-dessus.

A titre d'exemple, on peut citer les huiles minérales et/ou organiques, d'origine synthétique ou naturelle, de consistances épaissies et/ou visqueuses, comprenant des microcristaux et/ou des microfibrilles de cellulose, et un tensioactif choisi dans le groupe constitué par le BNA, le polyoxyéthylène sorbitane trioléate ou le bromure de didécylediméthyle ammonium.

Les domaines d'applications des dispersions colloïdales selon l'invention, de microcristaux et/ou de microfibrilles de cellulose, de chitine ou de polysaccharide dans un solvant organique, sont notamment ceux cités précédemment concernant les dispersions aqueuses colloïdales de microcristaux et/ou microfibrilles de cellulose connues à ce jour, ainsi que d'autres domaines plus spécifiquement liés à la dispersion dans les solvants organiques.

Ainsi, en ce qui concerne par exemple la fabrication de matériaux composites, la dispersion selon l'invention de microcristaux et/ou microfibrilles de cellulose dans des solvants organiques, permet d'élargir le procédé de fabrication des composites aux polymères solubles dans ces solvants organiques, qui constituent la majorité des polymères synthétiques.

Il est ainsi possible, selon l'invention, de mélanger une solution de polymère à la dispersion de microcristaux et/ou de microfibrilles dans le même solvant et d'obtenir un film où les renforts cellulosiques sont très bien dispersés (voir exemple 4), ce qui est une des conditions pour obtenir un bon renfort.

Une autre voie de mise en œuvre plus simple consiste à mélanger directement par malaxage le polymère et les microcristaux et/ou microfibrilles de cellulose préalablement recouvert de tensioactifs, ce qui augmente leur compatibilité, et donc leur mélange avec la matrice.

Enfin, il est possible d'obtenir des matériaux par dispersion des microcristaux et/ou microfibrilles de cellulose dans un monomère (le styrène par exemple), puis par polymérisation soit par amorçage radicalaire, anionique ou cationique, soit sous rayonnement (UV, gamma, etc...). Cette application peut être étendue à la polycondensation, par exemple par réaction d'un mélange de diacide et de diamine, jusqu'à l'obtention d'un polyamide, et à la fabrication de résines thermodurcissables.

En raison de l'anisotropie diamagnétique et de la présence de charge sur les microcristaux et/ou microfibrilles de cellulose, les matériaux peuvent également être orientés sous champ magnétique ou électrique. Pour une concentration suffisamment élevée, on peut obtenir ainsi des cristaux liquides orientés solides.

En ce qui concerne le domaine des épaisseurs, la présente invention permet d'étendre les propriétés spécifiques épaisseuses des microcristaux et/ou microfibrilles de cellulose aux solvants organiques.

Concernant le domaine de la cosmétique, la présente invention permet d'étendre les applications des suspensions ou dispersions aqueuses de microcristaux et/ou microfibrilles de cellulose, aux suspensions ou dispersions dans les solvants organiques.

En ce qui concerne la fabrication de films à propriétés optiques variables, la présente invention permet d'obtenir, par la voie du solvant organique, le même résultat que celui de l'art antérieur, ce qui permet un séchage plus facile (cas de l'éther par exemple).

L'invention concerne également un mélange sec de tensioactif et/ou de polymère stabilisateur et éventuellement de cotensioactif, et d'une substance organique fibrillaire choisie dans le groupe constitué par la cellulose, la chitine, les polysaccharides tels que le β 1 \rightarrow 3 glucane, le β 1 \rightarrow 3 xylane et le β 1 \rightarrow 4 mannane.

5 L'invention concerne également un procédé de préparation du mélange sec défini ci-dessus, caractérisé en ce que :

(1) on mélange une dispersion aqueuse de microfibrilles et/ou de microcristaux d'une substance organique fibrillaire choisie dans le groupe constitué par la cellulose, la chitine, les polysaccharides tels que le β 1 \rightarrow 3 glucane, le β 1 \rightarrow 3 xylane et le β 1 \rightarrow 4 mannane, avec un composé possédant une partie hydrophile et une partie hydrophobe choisi dans le groupe constitué par un tensioactif, un polymère stabilisateur, un cotensioactif ou leurs mélanges, ledit tensioactif et ledit polymère stabilisateur étant tels que définis précédemment, et ledit cotensioactif étant tel que défini précédemment,

10 pour obtenir une dispersion aqueuse de microfibrilles et/ou de microcristaux de la susdite substance organique fibrillaire telle que définie ci-dessus,

15 (2) on élimine l'eau de la dispersion aqueuse telle qu'obtenue à l'étape précédente pour obtenir le susdit mélange.

Le mélange défini ci-dessus peut être avantageusement utilisé pour la préparation de matériaux comprenant des microfibrilles et/ou des microcristaux de cellulose.

20

Description des figures :

La Figure 1 représente l'évolution du module élastique E en fonction de la température pour le matériau pur et renforcé avec 6% en poids de microcristaux et/ou microfibrilles (whiskers) de cellulose de tunicier (voir Exemple 4).

25 L'axe des abscisses représente la température exprimée en degré Kelvin (K), et l'axe des ordonnées représente le module élastique E exprimé en Pascal (Pa).

Le symbole du losange noir (◆) représente le polypropylène atactique pur.

Le symbole du carré noir (◻) représente le polypropylène atactique renforcé avec 6% en poids de microfibrilles et/ou microcristaux de cellulose (whiskers) dispersés.

30 La Figure 2 représente l'analyse mécanique dynamique du polystyrène pur et renforcé par 2% en poids de microcristaux de tunicier.

L'axe des abscisses représente la température exprimée en degré Celsius ($^{\circ}$ C), et l'axe des ordonnées représente le module élastique E exprimé en Pascal (Pa).

Le symbole du cercle blanc (ϕ) représente le polystyrène pur.

Le symbole du triangle noir (^) représente le polystyrène renforcé avec 2% en poids de microfibrilles et/ou microcristaux de cellulose.

5

EXEMPLES

Exemple 1 : Préparation d'une dispersion colloïdale, stable et biréfringente sous cisaillement, de microcristaux de cellulose de tuniciers dans le toluène.

10

1) Préparation de la dispersion aqueuse

La cellulose utilisée est une cellulose d'origine animale (la tunicine), extraite de l'enveloppe d'animaux marins appartenant à la famille des tuniciers.

a) Première étape

Les tuniciers sont découpés de façon grossière et nettoyés à l'eau.

15

Ensuite, ils sont placés dans une solution de potasse à 5% en poids durant toute une nuit.

20

Les morceaux de tuniciers sont lavés pendant 6 heures à une température de 80°C dans un mélange constitué d'une solution de chlorite (17g de NaClO₂ dans 1 litre d'eau distillée), et d'une solution tampon d'acétate de pH = 4,5 (27g de soude et 75 ml d'acide acétique complétée à un litre avec de l'eau distillée).

Cette solution, constituée de chlorite et de tampon acétate, est remplacée toutes les deux heures.

Cette opération est répétée jusqu'à ce que les morceaux de tuniciers soient blancs.

25

Cette première étape permet l'élimination de toutes les incrustations organiques dans les parois grâce au pouvoir oxydant du chlore. Celui-ci élimine les protéines qui sont ensuite dissoutes dans la potasse.

b) Deuxième étape

Les tuniciers sont placés dans un mixer pendant 20 minutes (20 passage de 1 minute). On obtient une dispersion aqueuse flocculante.

30

c) Troisième étape: hydrolyse des tuniciers

Le mélange obtenu après mixage est introduit dans un ballon placé dans un bain de glace. On ajoute de l'eau distillée (environ 200g de produit broyé pour 150g d'eau distillée) et de l'acide sulfurique 95% goutte à goutte (350 ml pour 350g de mélange)

produit broyé et eau distillée). On chauffe ensuite 30 minutes au bain marie à 80°C. Toutes ces étapes sont effectuées sous agitation mécanique pour éviter l'échauffement.

Le mélange obtenu est filtré sur un fritté n°4 (diamètre des pores 5 à 15 mm). La cellulose se dépose alors sur le filtre sous forme d'une pâte visqueuse. La pâte est lavée plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer toute trace d'acide. On vérifie que le pH est neutre. On redisperse ensuite cette pâte dans l'eau distillée.

Le mélange obtenu est soniqué par petites quantités pendant 2 minutes environ puis filtré sur un fritté n°1 afin de retenir les plus gros agrégats.

Ainsi, on obtient une dispersion aqueuse non flocculante de microcristaux et/ou microfibrilles (whiskers) de cellulose dans l'eau, à une concentration d'environ 0,3 % p/p.

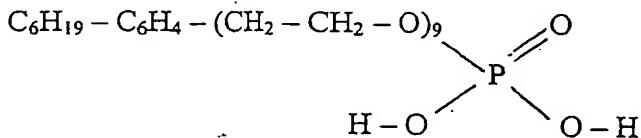
2) Mise en suspension dans le toluène

a) Première étape : mélange de la dispersion aqueuse avec le tensioactif

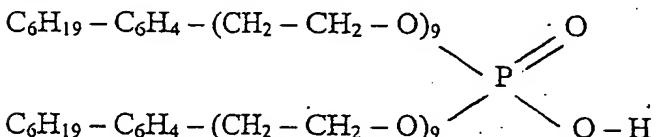
A 100 ml de la dispersion aqueuse à 0,3% ainsi obtenue, sont ajoutés sous vive agitation, 1,2 g du tensioactif Beycostat NA, commercialisé par la société CECCA, constitué d'un mélange d'ester et de diester d'acide phosphorique à chaîne alkylaryle, dont le substituant alkyle possède 9 atomes de carbone et 9 motifs oxyéthylènes.

A titre indicatif, les formules du diester et de l'ester de l'acide phosphorique présents dans le BNA sont données ci-dessous :

- monoester :



- diester :



Le pH initial de la dispersion ou suspension aqueuse en mélange avec le tensioactif est de 2. Il est porté lentement à une valeur de 9 par ajouts successifs de soude NaOH à 1% p/p dans l'eau.

b) Deuxième étape : élimination de l'eau

Le mélange est ensuite lyophilisé afin d'enlever l'eau.

c) Troisième étape : dispersion dans un solvant organique

Le lyophilisat est ensuite placé dans 100 ml de toluène, puis redispersé 5 mn à l'aide d'un appareil de type Ultra-Turrax à 12000 tours/mn, puis soniqué 1 mn par lot de 20 ml à l'aide d'un appareil de type Branson Sonifier.

La dispersion ou suspension colloïdale de microfibrilles et/ou de microcristaux de cellulose obtenue est transparente à l'œil et présente, sous cisaillement entre polariseur croisé, une biréfringence très visible à l'œil nu. Lorsque cette opération est effectuée dans les mêmes conditions à pH = 2 dans la dispersion aqueuse, une dispersion flocculante dont les agrégats sont visibles à l'œil nu est obtenue.

Exemple 2 : Préparation d'une dispersion colloïdale, stable et biréfringente sous cisaillement, de microcristaux de cellulose de tuniciers dans le toluène.

A 10 ml d'une dispersion de microcristaux de tuniciers à 0,65% p/p préparée comme décrit dans l'exemple 1, sont ajoutés 6 ml d'une solution à 6,5% p/p de tensioactif polyoxyéthylène sorbitane trioléate (commercialisé par la société Aldrich sous le nom de Tween 85). Après vigoureuse agitation, le mélange est lyophilisé, puis redispersé dans 20 ml de cyclohexane. Aucun agrégat n'est visible à l'œil nu, la dispersion apparaît homogène.

Par ailleurs, la dispersion colloïdale de microfibrilles et/ou de microcristaux de cellulose obtenue, présente une forte biréfringence sous cisaillement entre polariseurs croisés.

Exemple 3 : Préparation d'une dispersion colloïdale, stable et biréfringente sous cisaillement, de microcristaux de cellulose de tuniciers dans l'acétone.

A 100 ml d'une dispersion de microcristaux et/ou microfibrilles de tuniciers à 0,3% p/p préparée comme décrit dans l'exemple 1, sont ajoutés sous vive agitation, 1,2 g du tensioactif Beycostat NA.

Le pH initial de la suspension en mélange avec le tensioactif est de 2. Il est porté lentement à une valeur de 9 par ajout successif de soude NaOH à 1% p/p dans l'eau. Le mélange est ensuite lyophilisé afin d'enlever l'eau.

Le lyophilisat est ensuite placé dans 100 ml d'acétone et 20 ml d'hexanol (cotensioactif), redispersé 5 mn à l'aide d'un appareil de type Ultra-Turrax à 12000 tours/mn, puis soniqué 1 mn par lot de 20 ml à l'aide d'un appareil de type Branson Sonifier.

La suspension colloïdale de microcristaux et/ou de microfibrilles de cellulose obtenue est translucide à l'œil et présente sous cisaillement entre polariseur croisé une biréfringence très visible à l'œil nu.

Exemple 4 : Préparation d'un matériau composite à matrice thermoplastique renforcé par des microcristaux et/ou microfibrilles de tuniciers (whiskers) dispersés de façon homogène.

Une suspension à 0,3% p/p de microcristaux et/ou microfibrilles de cellulose (whiskers) de tunicier est préparée suivant le protocole décrit dans l'exemple 1.

100 ml de cette suspension sont mélangés à une solution obtenue par dissolution à chaud de 5 g de polypropylène atactique (Aldrich) dans 100 ml de toluène sous vigoureuse agitation.

Le mélange est alors soumis à évaporation sous hotte pendant 24 h. Le toluène résiduel est extrait par séchage sous vide pendant 24 h à 50°C. La poudre obtenue est ensuite pressée à 120°C et 50 bars afin d'obtenir un film.

Les matériaux composites ainsi obtenus comportent 6% p/p de whiskers de tuniciers dispersés de façon homogène dans une matrice de polypropylène atactique. Le module du matériau composite est fortement augmenté au dessus de sa transition vitreuse par la présence de whiskers de tuniciers, de façon analogue à ce qui a été montré pour des matériaux obtenus à partir de dispersions dans l'eau [20].

La figure 1 suivante représente l'évolution du module élastique E en fonction de la température pour le matériau pur et renforcé avec 6% de whiskers de tunicier.

Exemple 5 : Préparation d'un cristal liquide choléstérique dans le toluène à partir d'une suspension de microcristaux de coton dans le toluène.

Une suspension aqueuse non-floculante de microcristaux de coton à 2% en poids est obtenue par hydrolyse acide de papier Whatman n° 1 comme décrit par Revol *et al* [21].

A 100 ml de cette suspension sont ajoutés 8 g du tensioactif BNA (société CECCA) sous vigoureuse agitation. Le pH est porté à 9 par ajout progressif d'une solution de NaOH 1% p/p.

5 Cette préparation est lyophilisée, redispersée par passage à l'Ultra-Turrax puis soniquée dans 100 ml de cyclohexane (voir exemple 1). Cette préparation est filtrée sur une membrane de téflon, commercialisée par Cole-Parmer, de taille 1 µm puis centrifugée à 40000 g pendant 1 h. Le culot est récupéré, puis redispersé dans 5 ml de cyclohexane par sonification pendant 1 mn.

10 Le mélange obtenu, assez visqueux, est une suspension stable présentant un taux de solide de 43% en poids. Des mesures du taux d'adsorption par pesée différentielle indiquent une proportion tensioactif/cellulose de 0,66.

15 Dans ce cas, une suspension à taux de cellulose réel de 26% en poids, est obtenue. Il est à noter que des suspensions fluides dans l'eau de microcristaux de coton ne peuvent être obtenues pour des taux supérieurs à 10% en poids. Au delà, les suspensions se présentent sous forme de gels.

20 Cette suspension est observée en microscopie optique dans un capillaire (Microslides) d'épaisseur 200µm. Placée entre polariseurs croisés, cette suspension présente deux phases : l'une est isotrope, et apparaît donc noire, l'autre est biréfringente. La phase biréfringente peut se présenter sous forme de grands domaines, ou de petites 25 gouttes nommées tactoïdes. Dans ces deux structures, des raies alternées blanches et noires indiquent que cette phase biréfringente est de type choléstérique, déjà observée dans les suspensions aqueuses pour des concentrations bien inférieures (entre 4 et 7% p/p) [4].

Le pas de ce cristal choléstérique est de 4µm environ, ce qui est bien inférieur à ceux mesurés pour les suspensions dans l'eau.

Exemple 6 : Polymérisation du styrène en présence de microcristaux de tuniciers

Un mélange sec de microcristaux de tuniciers et de tensioactif BNA est préparé 30 comme décrit dans l'exemple 1.

3.6 g de ce mélange sont redispersés dans 200 ml de styrène, comme décrit dans l'exemple 1. La dispersion obtenue est centrifugée à 40 000 g pendant 1 h pour éliminer l'excès de tensioactif. Le culot est redispersé dans 40 ml de styrène et 180 mg

d'azobisisobutyronitrile (AIBN) comme amorceur, puis placé dans un moule téfloné rectangulaire de 8 cm x 3 cm. L'ensemble est placé pendant 24 h à 80°C, puis moulé pendant 10 mn à 140°C sous une pression de 10 MPa.

5 Les résultats obtenus en analyse mécanique montrent un effet de renfort important au-dessus de la température de transition vitreuse puisque le module élastique E du polystyrène est multiplié par un facteur d'environ dix.

De plus, la présence de seulement 2% de (microfibrilles et/ou microcristaux de) cellulose prévient l'écoulement du polymère jusqu'à au moins 230°C.

10 La figure 2 suivante représente l'analyse mécanique dynamique du polystyrène pur et renforcé par 2% de microcristaux de tunicier.

Exemple 7 : Préparation d'un gel en milieu organique à partir d'une suspension.

15 La purification des microfibrilles suit un schéma classique.

Une suspension aqueuse de microfibrilles de soja a été préparée de la façon décrite ci-dessous.

Après broyage, les grains de soja sont soumis au traitement suivant :

- extraction azéotropique en continu avec un mélange toluène-alcool (38-62),
- deux extractions à l'eau,
- extraction à la soude 2% p/p,
- blanchiment au chlorite de sodium,
- homogénéisation dans un appareil de type Waring Blender.

25 L'homogénéisation finale pour individualiser les microfibrilles s'effectue à l'aide d'un appareil Manton Gaulin.

On introduit de 200 à 400 ml d'une suspension contenant de 1 à 3% en poids de cellulose dans l'eau. La suspension est soumise à des passages successifs pendant une période de temps de 1 h à 1 h 30. La suspension obtenue est très pâteuse et ne s'écoule pas.

30 La concentration de cette suspension est ramenée à 0.3% par ajout d'eau distillée.

A 100 ml de cette suspension, sont ajoutés 100 ml d'une solution à 3% en poids du tensioactif BNA (commercialisé par la Société CECCA). Le pH du mélange est ramené à

9 par ajouts successifs d'une solution de soude à 1% p/p. L'ensemble est lyophilisé pendant 24 h et conduit à une poudre blanche collante.

Ce mélange sec est redispersé dans 5 ml de toluène à l'aide d'un appareil de type Ultra-Turrax.

On obtient ainsi un gel contenant 6% de cellulose qui ne s'écoule pas lorsque l'on renverse le récipient le contenant.

Références

- [1] R. H. Marchessault, F. F. Morehead and N. M. Walter, *Nature*, 1959, 184: p. 632.
- [2] USP 4,483,743, A. F. Turbak, *Microfibrillated cellulose*, 1984 : USA.
- [3] FR 95 01460, E. Dinand, M. R. Vignon, H. Chanzy, I. Vincent et A. Maureaux, *Cellulose microfibrillée et son procédé d'obtention à partir des pulpes de betteraves sucrières*, 1995: France.
- [4] J.-F. Revol, H. Bradford, J. Giasson and D. J. Gray, *Helicoidal self-ordering of cellulose microfibrils in aqueous suspension*. *Int. J. Biol. Macromol.*, 1992, 14: p. 170-171.
- [5] X. M. Dong, T. Kimura, J.-F. Revol and D. G. Gray, *Effects of ionic strength on the isotropic-chiral nematic phase transition of suspensions of cellulose crystallites*. *Langmuir*, 1996, 12 (8) : p. 2076-2082.
- [6] E. Dinand, H. Chanzy and M. R. Vignon, *Parenchymal cell cellulose from sugar beet pulp : preparation and properties*. *Cellulose*, 1996, 3 : p. 183-188.
- [7] PCT Int. Appl. WO 95 23,824, V. Favier, J. Y. Cavaillé, H. Chanzy and B. Ernst, *Polymers reinforced with cellulose microfibrils*, . 1995, Elf Atochem: France.
- [8] USP 5,629,055, J.-F. Revol, L. Godbout, L. Donat and D. G. Gray, *Solidified liquid crystals of cellulose with optically variable properties*, 1997, Pulp and Paper Research Institute of Canada : Canada.
- [9] FR 2,751,981. (WO 98/02499), B. Langlois, *Fluide comprenant des microfibrilles de cellulose et son application pour l'exploitation de gisements pétroliers*, 1996, Rhone Poulenc Chimie : France.
- [10] FR 2,744,632, J. Mondet, *Utilisation d'une suspension aqueuse de microfibrilles d'origine naturelle pour la préparation de compositions cosmétiques ou dermatologiques, compositions cosmétiques ou dermatologiques et applications.*, 1997, L'Oréal : France.
- [11] FR 2 739 394 (WO 97/12954), V. Guillou, *Formulations détartrantes et nettoyantes à base de microfibrilles de cellulose*, 1995, Rhone Poulenc Chimie : France.
- [12] USP 4,923,981, M. K. Weibel and C. D. Myers, *Use of parenchymal cellulose to improve comestibles*, 1989 : US A.
- [13] USP 4,659,388, S. Innami and Y. Fukui, *Additive composition for foods or drugs*, 1987 : Japan.

- [14] A. F. Turbak, F. W. Snyder and K. R. Sandberg, *Microfibrillated cellulose, a new cellulose product : properties, uses and commercial potential.* J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp., 1983, 37 : p. 815-827.
- 5 [15] PCT Int. Appl. WO 97 12,917, J.-Y. Cavaillé, H. Chanzy, E. Fleury and J.-F. Sassi, *Surface-modified cellulose microfibrils, method for making same, and use thereof as a filler in composite materials,* 1997, Rhone-Poulenc Chimie : France.
- [16] USP 4,144,122, J. G. Emanuelsson and S. L. Wahlen, *Quaternary ammonium compounds and treatment of cellulose pulp and paper therewith,* 1979, Berol Kemi AB: Sweden.
- 10 [17] FR 2,759,376, R. Ralairina, R. De Baynast, J. Desbrières and M. Rinaudo, *Procédé pour obtenir des microfibrilles de celluloses cationiques ou leurs dérivés soluble, ainsi que celluloses obtenues par ce procédé,* 1997 : France.
- 15 [18] FR 2,750,994 (WO 98/ 02486), J. Benchimol, G. Guerin, I. Vincent, R. Cantiani and A. Senechal, *Additivation de microfibrilles de cellulose avec de la cellulose carboxylée à bas degré de substitution,* 1996 : France.
- [19] FR 2,751,659 (WO 98/02487), J. Benchimol, G. Guerin, I. Vincent, R. Cantiani and A. Senechal, *Additivation de microfibrilles de cellulose avec de la cellulose carboxylée à haut degré de substitution,* 1996: France.
- 20 [20] V. Favier, H. Chanzy and J.-Y. Cavaillé, *Polymer Nanocomposites Reinforced by cellulose Whiskers.* Macromolecules, 1995 , 28 : p. 6365-6367.
- [21] J.-F. Revol, L. Godbout, X.-M. Dond and D. G. Gray, *Chiral nematic suspension of cellulose crystallites; phase separation and magnetic field orientation.* Liquid Crystals, 1994, 16 : p. 127-134.
- 25 [22] J.-F. Revol and R. H. Marchessault, Int. J. Biol. Macromol., 15, 329-335, 1993.
- [23] United States Patent, 4 286 087 Austin et al., August 25, 1981.
- [24] Chanzy H. and Vuong R., Journal of Microscopy, 1977, 11, p. 143 – 150.
- [25] Chanzy H. and Vuong R. in « Polysaccharides : Topics in Structure and Morphology », Atkins, E.D.T Editor, MacMillan, London, 1985.
- 30 [26] WO 93/10172, Smith B.C., Goudswaard I., Chanzy H., Cartier N., « Thermosetting plastic and cellulose fiber composition », 1993.

REVENDICATIONS

5 1. Dispersion colloïdale, dans un solvant organique, de microfibrilles et/ou de microcristaux d'une substance organique fibrillaire choisie dans le groupe constitué par la cellulose, la chitine, les polysaccharides tels que le β 1 \rightarrow 3 glucane, le β 1 \rightarrow 3 xylane et le β 1 \rightarrow 4 mannane, contenant en outre au moins un composé possédant une partie hydrophile et une partie hydrophobe.

10 2. Dispersion selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composé possédant une partie hydrophile et une partie hydrophobe est choisi dans le groupe constitué par un tensioactif, un polymère stabilisateur, un cotensioactif ou leurs mélanges, et notamment un mélange de tensioactif et de cotensioactif.

15 3. Dispersion selon la revendication 1 ou la revendication 2 de microfibrilles et/ou de microcristaux de cellulose.

20 4. Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le solvant organique présente une constante diélectrique inférieure ou égale à environ 37,5, et/ou en ce que le solvant organique est choisi dans le groupe constitué par :

- les hydrocarbures aliphatiques ayant d'environ 5 à environ 20 atomes de carbone, notamment le pentane, l'hexane, l'heptane, l'octane, le dodécane ou le cyclohexane,

- les hydrocarbures aromatiques, notamment le xylène, le toluène ou la décaline,

25 - les solvants chlorés, notamment le chloroforme, le dichlorométhane, le tétrachlorure de carbone, le dichloroéthane,

- les cétones ayant d'environ 3 à environ 10 atomes de carbone, notamment l'acétone ou la méthyléthylcétone,

30 - les composés vinyliques susceptibles d'être polymérisés, notamment les méthacrylates et les acrylates d'alkyles ayant d'environ 1 à environ 10 atomes de carbones, le styrène, l'acétate de vinyle,

- les époxydes, notamment ceux présentant une chaîne aliphatique ayant d'environ 1 à environ 10 atomes de carbones, et/ou une chaîne aromatique, les diépoxydes, les triépoxydes et/ou les tétraépoxydes,

5 - les amines primaires, secondaires ou tertiaires, notamment celles comportant une chaîne aliphatique ayant d'environ 1 à environ 10 atomes de carbone et/ou une chaîne aromatique, les diamines, triamines ou téramines,

- les acétates d'alkyles ayant d'environ 1 à environ 10 atomes de carbone, notamment les acétates de méthyle, d'éthyle, de propyle ou de butyle,

10 - les éthers comportant une chaîne alkyle ayant d'environ 1 à environ 20 atomes de carbones ou une chaîne aromatique tels que l'éther éthylique, ou l'éther benzylique,

- les aldéhydes, les acides carboxyliques et/ou leurs dérivés acylés et anhydrides, les polyacides, comportant une chaîne alkyle ayant d'environ 1 à environ 20 atomes de carbones ou une chaîne aromatique tels que l'acétaldéhyde, l'acide acétique, l'anhydride maléique, le benzaldéhyde,

15 - les alcools primaires, secondaires ou tertiaires, notamment ceux comportant une chaîne aliphatique ayant d'environ 1 à environ 10 atomes de carbone, et/ou une chaîne aromatique, les polyalcohols, notamment le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, le butanol ou l'alcool benzylique,

20 - le tétrahydrofurane (THF), la pyridine, le diméthylformamide (DMF), le diméthylacétamide (DMAc),

- les huiles minérales et/ou organiques, d'origine synthétique ou naturelle, telles que les huiles silicones ou les huiles végétales,
ou leurs mélanges.

25 5. Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la quantité de cellulose varie d'environ 0,01% à environ 50% en poids par rapport au poids total de la dispersion.

30 6. Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le composé possédant une partie hydrophile et une partie hydrophobe est :

(a) un tensioactif possédant :

- une partie hydrophile, susceptible de s'adsorber sur les microfibrilles et/ou microcristaux du composé choisi dans le groupe constitué par la cellulose, la chitine, les

polysaccharides tels que le β 1 \rightarrow 3 glucane, le β 1 \rightarrow 3 xylane et le β 1 \rightarrow 4 mannane, et contenant par exemple des groupements oxyéthylène,

- une partie hydrophobe, contenant par exemple une chaîne carbonée ayant au moins 6 atomes de carbone, aromatique ou non, et susceptible d'interagir avec le solvant,

5 ledit tensioactif étant notamment choisi dans le groupe constitué par

* les tensioactifs cationiques, par exemple de la famille des alkyles d'ammonium quaternaires contenant d'environ 1 à environ 2 substituants alkyles, ayant d'environ 6 à environ 20 atomes de carbones, tel que le bromure de didécylediméthyle ammonium,

10 * les tensioactifs anioniques, par exemple de la famille des esters phosphoriques d'alkylarylphénol polyoxyalkylénés, dont le substituant alkyle contient d'environ 1 à environ 12 atomes de carbone, et d'environ 5 à environ 25 motifs oxyalkylène ayant d'environ 1 à environ 4 atomes de carbone, et notamment des motifs oxyéthylène, oxypropylène, oxybutylène, par exemple le BNA, mélange d'ester et de diester d'acide phosphorique à chaîne alkylaryle, dont le substituant alkyle contient 9 atomes de carbone et 9 motifs oxyéthylène,

15 * les tensioactifs amphotères possédant un groupement ammonium quaternaire et un groupement anionique phosphorique, par exemple de la famille des phospholipides, tels que la lécithine de soja ou d'œuf,

20 * les tensioactifs neutres, par exemple de la famille de ceux comprenant un motif sorbitol, et une à environ 3 chaînes polyoxyéthylène, une à environ 3 chaînes grasses ayant d'environ 12 à environ 30 atomes de carbone, et notamment de 18 atomes de carbone, tel que le polyoxyéthylène (20) sorbitane trioléate,

25 (b) ou, un polymère stabilisateur possédant d'environ 5 à environ 200 unités hydrophiles et d'environ 10 à environ 200 unités hydrophobes, notamment ceux possédant une masse moléculaire inférieure à 20000, tels que les copolymères blocs oxyde d'éthylène-oxyde de propylène.

30 7. Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le cotensioactif possède :

- une partie hydrophile compatible avec la partie hydrophile du composé possédant une partie hydrophile et une partie hydrophobe tel que défini à la revendication 6, et notamment avec la partie hydrophile du tensioactif ou du polymère stabilisateur tel que défini à la revendication 6,

5 - une partie hydrophobe compatible avec la partie hydrophobe du composé possédant une partie hydrophile et une partie hydrophobe tel que défini à la revendication 6, et notamment avec la partie hydrophobe du tensioactif ou du polymère stabilisateur tel que défini ci-dessus,

10 le cotensioactif permettant par ailleurs de rendre compatible les microfibrilles et/ou microcristaux de la substance organique fibrillaire telle que définie à la revendication 1 avec le solvant organique,

15 ledit cotensioactif étant notamment choisi dans le groupe constitué par les alcools ayant d'environ 4 à environ 18 atomes de carbone, les acides carboxyliques ayant d'environ 4 à environ 18 atomes de carbone, les aldéhydes ayant d'environ 4 à environ 18 atomes de carbone ou les amines ayant d'environ 4 à environ 18 atomes de carbone.

8. Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce qu'elle contient :

20 - des microfibrilles et/ou des microcristaux de cellulose, en une quantité variant d'environ 0,01% à environ 50% en poids par rapport au poids total de la dispersion, et notamment d'environ 0,1% à environ 30% en poids,

- un solvant organique tel que défini à la revendication 4, en une quantité variant d'environ 50% à environ 99,9% en poids par rapport au poids total de la dispersion,

25 - un tensioactif tel que défini à la revendication 6, en une quantité variant d'environ 0,01% à environ 50% en poids par rapport au poids total de la dispersion,

- et éventuellement un cotensioactif tel que défini à la revendication 7, en une quantité variant de 0 % à environ 20% en poids par rapport au poids total de la dispersion.

30 9. Dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce qu'elle présente l'une au moins des propriétés suivantes :

- elle ne forme pas d'agrégats (elle est non-floculante),

- elle est biréfringente sous cisaillement,

- elle est stable sur des périodes allant d'au moins une minute à au moins 12 mois.

10. Procédé de préparation d'une dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que :

(1) on mélange une dispersion aqueuse de microfibrilles et/ou de microcristaux d'une substance organique fibrillaire choisie dans le groupe constitué par la cellulose, la chitine, les polysaccharides tels que le β 1 \rightarrow 3 glucane, le β 1 \rightarrow 3 xylane et le β 1 \rightarrow 4 mannanne, avec un composé possédant une partie hydrophile et une partie hydrophobe choisi dans le groupe constitué par un tensioactif, un polymère stabilisateur, un cotensioactif ou leurs mélanges, ledit tensioactif et ledit polymère stabilisateur étant tels que définis à la revendication 6, et ledit cotensioactif étant tel que défini à la revendication 7,

pour obtenir une dispersion aqueuse de microfibrilles et/ou de microcristaux de la susdite substance organique fibrillaire telle que définie selon l'une quelconque des revendications 10 à 13,

(2) on élimine l'eau de la dispersion aqueuse telle qu'obtenue à l'étape précédente pour obtenir un mélange sec de tensioactif et/ou de polymère stabilisateur et éventuellement de cotensioactif, et d'une substance organique fibrillaire choisie dans le groupe constitué par la cellulose, la chitine, les polysaccharides tels que le β 1 \rightarrow 3 glucane, le β 1 \rightarrow 3 xylane et le β 1 \rightarrow 4 mannanne,

(3) on disperse le mélange tel qu'obtenu à l'étape précédente dans un solvant organique jusqu'à l'obtention d'une dispersion.

11. Procédé de préparation selon la revendication 10, caractérisé en ce que :

(1) on mélange une dispersion aqueuse de microfibrilles et/ou de microcristaux de cellulose, avec un tensioactif choisi dans le groupe constitué par le BNA, le polyoxyéthylène sorbitane trioléate ou le bromure de didécyldiméthyle ammonium,

le rapport massique entre (a) ledit tensioactif et (b) lesdits microfibrilles et/ou microcristaux de cellulose variant d'environ 0,1 : 1 à environ 20 : 1, pour obtenir une dispersion aqueuse colloïdale de microfibrilles et/ou de microcristaux de cellulose telle que définie selon l'une quelconque des revendications 9 à 12,

(2) on élimine l'eau de la dispersion aqueuse telle qu'obtenue à l'étape précédente pour obtenir un mélange sec de tensioactif et de cellulose, ledit mélange contenant d'environ 5% à environ 95% en poids de tensioactif par rapport au poids total du

mélange, et d'environ 5% à environ 95% en poids de cellulose par rapport au poids total du mélange,

(3) on disperse le mélange tel qu'obtenu à l'étape précédente dans un solvant organique tel que défini à la revendication 4,

jusqu'à l'obtention d'une dispersion de microfibrilles et/ou de microcristaux de cellulose dont le taux d'adsorption massique entre ledit tensioactif et lesdits microfibrilles et/ou de microcristaux de cellulose varie d'environ 0,1 à environ 20, et notamment d'environ 0,1 à environ 5.

10 12. Utilisation d'une dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, pour la préparation de gels, de cristaux liquides ou de matériaux comprenant des microfibrilles et/ou des microcristaux de cellulose.

15 13. Solvant organique tel que défini à la revendication 4, épaisse et/ou visqueux, caractérisé en ce qu'il comporte :

- des microcristaux et/ou des microfibrilles d'une substance organique fibrillaire choisie dans le groupe constitué par la cellulose, la chitine, les polysaccharides tels que le β 1 \rightarrow 3 glucane, le β 1 \rightarrow 3 xylane et le β 1 \rightarrow 4 mannane,

20 - un composé possédant une partie hydrophile et une partie hydrophobe choisi dans le groupe constitué par un tensioactif, un polymère stabilisateur, un cotensioactif ou leurs mélanges, lesdits tensioactif, polymère stabilisateur étant tels que définis à la revendication 6 et ledit cotensioactif étant tel que défini à la revendication 7.

25 14. Mélange sec de tensioactif et/ou de polymère stabilisateur et éventuellement de cotensioactif, et d'une substance organique fibrillaire choisie dans le groupe constitué par la cellulose, la chitine, les polysaccharides tels que le β 1 \rightarrow 3 glucane, le β 1 \rightarrow 3 xylane et le β 1 \rightarrow 4 mannane.

30 15. Procédé de préparation d'un mélange sec selon la revendication 14, caractérisé en ce que

(1) on mélange une dispersion aqueuse de microfibrilles et/ou de microcristaux d'une substance organique fibrillaire choisie dans le groupe constitué par

5

la cellulose, la chitine, les polysaccharides tels que le β 1 \rightarrow 3 glucane, le β 1 \rightarrow 3 xylane et le β 1 \rightarrow 4 mannane, avec un composé possédant une partie hydrophile et une partie hydrophobe choisi dans le groupe constitué par un tensioactif, un polymère stabilisateur, un cotensioactif ou leurs mélanges, ledit tensioactif et ledit polymère stabilisateur étant tels que définis à la revendication 6, et ledit cotensioactif étant tel que défini à la revendication 7,

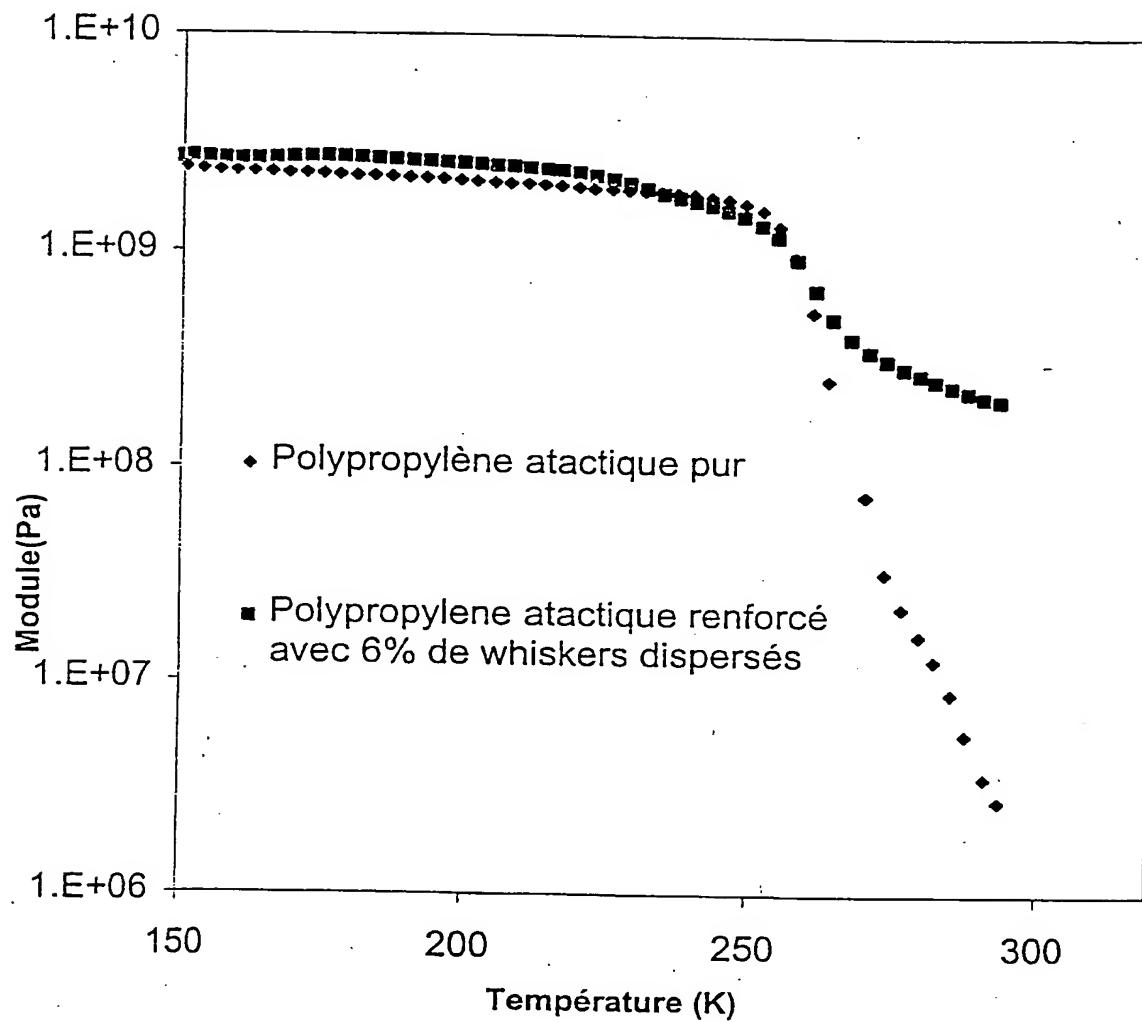
pour obtenir une dispersion aqueuse de microfibrilles et/ou de microcristaux de la susdite substance organique fibrillaire telle que définie selon l'une quelconque des revendications 10 à 13;

10 (2) on élimine l'eau de la dispersion aqueuse telle qu'obtenue à l'étape précédente pour obtenir le susdit mélange.

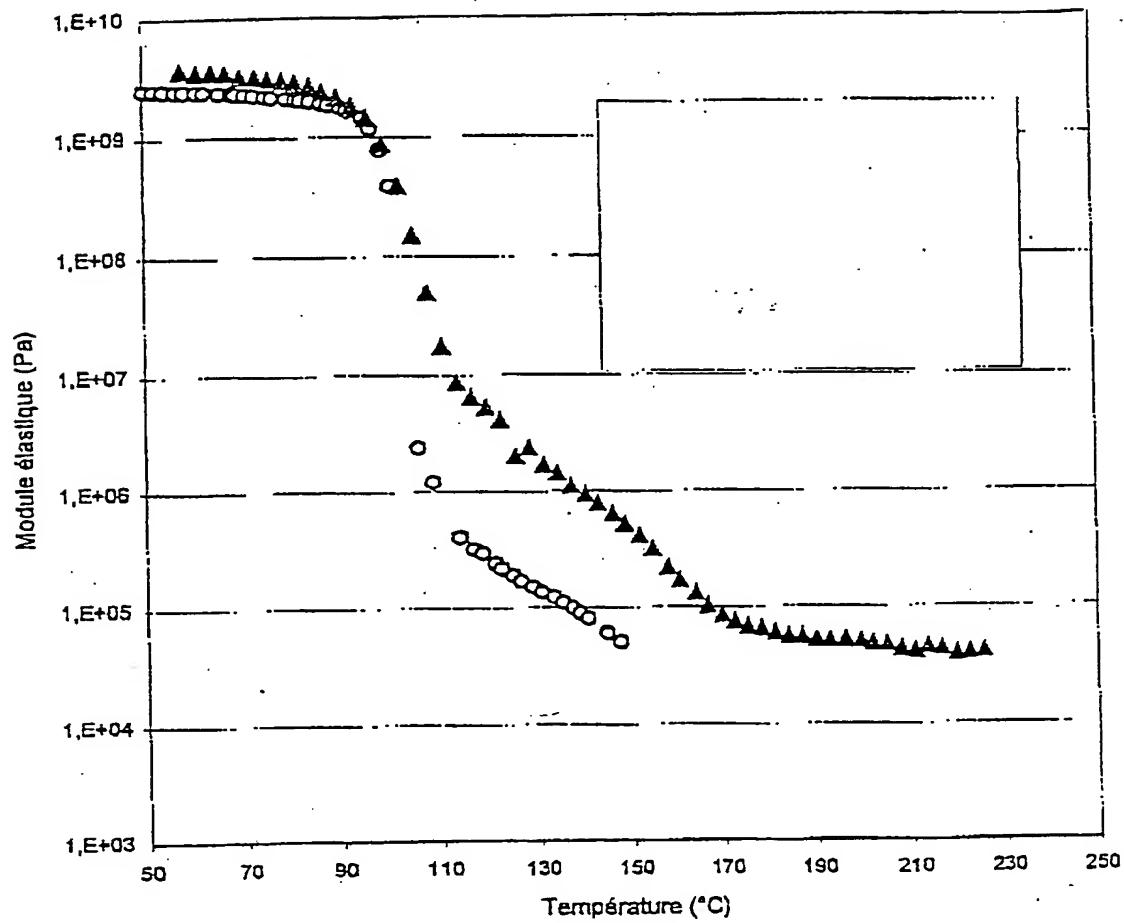
15

16. Utilisation d'un mélange sec selon la revendication 14, pour la préparation de matériaux comprenant des microfibrilles et/ou des microcristaux de cellulose.

1/2



2/2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/FR 00/01628

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C08L1/02 C08L5/00 C08L5/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96 22696 A (FMC CORPORATION) 1 August 1996 (1996-08-01) examples 1,4	1-6,8,9, 12-16
X	WO 96 22080 A (EDWARD MENDELL CO.) 25 July 1996 (1996-07-25) abstract; example 1	14-16
X	US 5 769 934 A (HA ET AL.) 23 June 1998 (1998-06-23) claims 33-35	14
A	STANKA KRATOHVIL ET AL.: "Coagulation of Microcrystalline Cellulose Dispersions" JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE, vol. 29, no. 2, 1969, pages 187-193, XP000874842 abstract	15
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the International search report

29 September 2000

10/10/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mazet, J-F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No

PCT/FR 00/01628

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 120 471 A (DEUTSCHE ITT INDUSTRIES GMBH) 3 October 1984 (1984-10-03)	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int.

Application No.

PCT/FR 00/01628

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9622696	A 01-08-1996	US 5505982 A		09-04-1996
		AU 4236696 A		14-08-1996
		CA 2209674 A		01-08-1996
		EP 0798966 A		08-10-1997
WO 9622080	A 25-07-1996	US 5585115 A		17-12-1996
		US 5725883 A		10-03-1998
		AU 698667 B		05-11-1998
		AU 4759896 A		31-07-1996
		AU 708346 B		05-08-1999
		AU 5019996 A		07-08-1996
		AU 5830399 A		06-01-2000
		BR 9605245 A		16-09-1997
		BR 9605329 A		16-09-1997
		CA 2183881 A		18-07-1996
		CA 2183882 A		25-07-1996
		EP 0752848 A		15-01-1997
		EP 0749300 A		27-12-1996
		FI 963496 A		06-11-1996
		FI 963497 A		06-11-1996
		HU 9602360 A		28-08-1997
		HU 9602361 A		28-08-1997
		JP 10500426 T		13-01-1998
		JP 10512862 T		08-12-1998
		NO 963732 A		08-11-1996
		NO 963733 A		06-09-1996
		US 6106865 A		22-08-2000
		WO 9621429 A		18-07-1996
		US 5866166 A		02-02-1999
		US 5741524 A		21-04-1998
		US 5725884 A		10-03-1998
		US 5948438 A		07-09-1999
		US 5858412 A		12-01-1999
		US 6103219 A		15-08-2000
US 5769934	A 23-06-1998	NONE		
EP 120471	A 03-10-1984	US 4481076 A		06-11-1984
		AT 64420 T		15-06-1991
		CA 1208631 A		29-07-1986
		DE 3484688 D		18-07-1991
		FI 841220 A, B,		29-09-1984
		IN 160347 A		04-07-1987
		JP 59189141 A		26-10-1984
		MX 161160 A		09-08-1990
		NO 840717 A, B,		01-10-1984

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De : Internationale No

PCT/FR 00/01628

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08L1/02 C08L5/00 C08L5/08

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, terme de recherche utilisée)

WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 96 22696 A (FMC CORPORATION) 1 août 1996 (1996-08-01) exemples 1,4	1-6,8,9, 12-16
X	WO 96 22080 A (EDWARD MENDELL CO.) 25 juillet 1996 (1996-07-25) abrégé; exemple 1	14-16
X	US 5 769 934 A (HA ET AL.) 23 juin 1998 (1998-06-23) revendications 33-35	14
A	STANKA KRATOHVIL ET AL.: "Coagulation of Mycocrystalline Cellulose Dispersions" JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE, vol. 29, no. 2, 1969, pages 187-193, XP000874842 abrégé	15
	—	—/—

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

29 septembre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

10/10/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Mazet, J-F

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De la Direction Nationale No
PCT/FR 00/01628

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 120 471 A (DEUTSCHE ITT INDUSTRIES GMBH) 3 octobre 1984 (1984-10-03)	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

D. R. Internationale No.

PCT/FR 00/01628

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille d' brevet(s)			Date d' publication
WO 9622696 A	01-08-1996	US 5505982 A			09-04-1996
		AU 4236696 A			14-08-1996
		CA 2209674 A			01-08-1996
		EP 0798966 A			08-10-1997
WO 9622080 A	25-07-1996	US 5585115 A			17-12-1996
		US 5725883 A			10-03-1998
		AU 698667 B			05-11-1998
		AU 4759896 A			31-07-1996
		AU 708346 B			05-08-1999
		AU 5019996 A			07-08-1996
		AU 5830399 A			06-01-2000
		BR 9605245 A			16-09-1997
		BR 9605329 A			16-09-1997
		CA 2183881 A			18-07-1996
		CA 2183882 A			25-07-1996
		EP 0752848 A			15-01-1997
		EP 0749300 A			27-12-1996
		FI 963496 A			06-11-1996
		FI 963497 A			06-11-1996
		HU 9602360 A			28-08-1997
		HU 9602361 A			28-08-1997
		JP 10500426 T			13-01-1998
		JP 10512862 T			08-12-1998
		NO 963732 A			08-11-1996
		NO 963733 A			06-09-1996
		US 6106865 A			22-08-2000
		WO 9621429 A			18-07-1996
		US 5866166 A			02-02-1999
		US 5741524 A			21-04-1998
		US 5725884 A			10-03-1998
		US 5948438 A			07-09-1999
		US 5858412 A			12-01-1999
		US 6103219 A			15-08-2000
US 5769934 A	23-06-1998	AUCUN			
EP 120471 A	03-10-1984	US 4481076 A			06-11-1984
		AT 64420 T			15-06-1991
		CA 1208631 A			29-07-1986
		DE 3484688 D			18-07-1991
		FI 841220 A, B,			29-09-1984
		IN 160347 A			04-07-1987
		JP 59189141 A			26-10-1984
		MX 161160 A			09-08-1990
		NO 840717 A, B,			01-10-1984